

JP11295893

**Title:
POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION**

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemically amplifying positive photoresist compsn. showing an excellent form of the pattern profile, excellent squareness property of the pattern profile, high resolution and excellent reproducibility of an isolated pattern by using a positive photoresist compsn. having a group of a specified structure which can be decomposed by an acid. **SOLUTION:** The positive photoresist compsn. used contains a compd. having a group expressed by the formula which can be decomposed by the effect of an acid to increase the solubility with an alkali developer, and a compd. which produces an acid by irradiation of active rays or radiation. In the formula, R₁ , R₂ may be the same or different and are hydrogen atoms or 1-4C alkyl groups, W is a single bond or bivalent org. group, and R₃ is a group which can be decomposed by the effect of an acid. The compd. which has the group expressed by the formula and which can be decomposed by the effect of an acid to increase the solubility with an alkali developer includes an alkali-soluble resin (polymer type dissolution inhibiting compd.) having the group expressed by the formula and a nonpolymer type dissolution inhibiting compd.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平11-295893

(43)公開日 平成11年(1999)10月29日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/039

識別記号
6 0 1

F I
G 0 3 F 7/039
6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L. (全 53 頁)

(21)出願番号 特願平10-102822

(22)出願日 平成10年(1998) 4月14日

(71)出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者 藤森 亨
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内
(72)発明者 丹 史郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内
(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

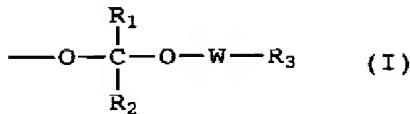
【課題】 パターンプロファイルの形状が優れ、特にパ
ターンプロファイルの矩形性に優れ、高解像力を有し、
且つ孤立パターン再現性が優れた化学增幅型ポジ型フォ
トレジスト組成物を提供すること

【解決手段】 特定の構造の基を有する、酸の作用によ
り分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する化
合物、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化
合物を含有するポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式(I)で示される基を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物、及び(b)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



式(I)中、R₁、R₂は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基を表し、Wは単結合もしくは2価の有機基を表し、R₃は酸の作用により分解する基を表す。

【請求項2】 前記(a)が、前記一般式(I)で示される基を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】 更に、水に不溶で、アルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配線板、液晶パネルなどの製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物として、米国特許第4,491,628号明細書、欧州特許第29,139号明細書等に記載されている化学增幅系レジスト組成物がある。化学增幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】上記化学增幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によって酸を発生する化合物(光酸発生剤)、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

【0004】特開平2-19847公報にはポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護した樹脂を含有することを特徴とするレジスト組成物が開

示されている。特開平4-219757公報には同様にポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基の20～70%がアセタール基で置換された樹脂を含有することを特徴とするレジスト組成物が開示されている。更に特開平5-249682公報にも同様のアセタール保護された樹脂を用いたフォトレジスト組成物が示されている。また特開平8-123032公報にはアセタール基で置換された基を含む三元共重合体を用いたフォトレジスト組成物が示されている。更に、特開平8-253534公報にはアセタール基で置換された基を含む、部分架橋ポリマーを用いたフォトレジスト組成物が示されている。

【0005】また、特開平8-15864公報には、樹脂成分が、水酸基の10から60モル%がセブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンと、水酸基の10～60モル%がエトキシエトキシ基等で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物であるポジ型レジスト組成物が開示されている。

【0006】しかしながら、これらの従来の酸分解性基を有する樹脂を含有するフォトレジスト組成物は、パターンプロファイルの矩形性に問題があり、特にプロファイルのトップの角部が膜減りするという問題を有しており、改良が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、パターンプロファイルの形状が優れ、特にパターンプロファイルの矩形性に優れ、高解像力を有し、且つ孤立パターン再現性に優れた化学增幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

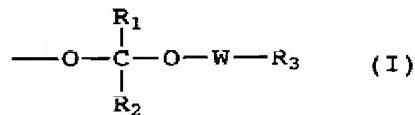
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構造の酸分解性基を有する化合物を有するポジ型フォトレジスト組成物を用いることで、上記目的が達成され、本発明を完成するに到った。すなわち、本発明に係わるポジ型フォトレジスト組成物は下記構成である。

(1) (a) 下記一般式(I)で示される基を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物、及び(b)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0009】

【化2】



【0010】式(I)中、R₁、R₂は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基を表し、Wは単結合もしくは2価の有機基を表し、R

₃ は酸の作用により分解する基を表す。

【0011】(2) 前記(a)が、前記一般式(I)で示される基を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0012】(3) 更に、水に不溶で、アルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0013】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

(a) 上記一般式(I)で示される基を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物

一般式(I)におけるR₁のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基が挙げられる。Wにおける2価の有機基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、直鎖、分岐あるいは環状のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、アラルキレン基並びに、-S-、-C(=O)-、-N(R₄)-、-SO-、-SO₂-、-CO₂-、-N(R₄)SO₂-あるいはこれらの基を2つ以上組み合わせた2価の基を挙げることができる。ここでR₄は水素原子又はアルキル基(アルキル基の具体例としては上記R₁と同様のものが挙げられる)を挙げることができる。

【0014】Wにおける2価の有機基として更に好ましくは下記式(W1)で示される2価の基である。

一般式(W1)

-(A)_n-(B)_m-(A)_p-

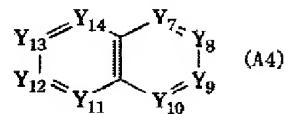
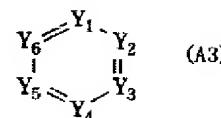
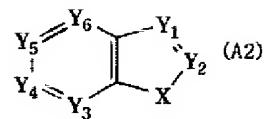
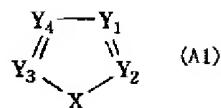
式(W1)中、Aは置換基を有していてもよい、直鎖、分岐あるいは環状のアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、又はアラルキレン基を表し、Bは-O-、-S-、-C(=O)-、-N(R₄)-、-SO-、-SO₂-、-CO₂-、-N(R₄)SO₂-を表す(R₄は前記と同義である)。nは0~5の整数、mは0~5の整数、pは0~5の整数を表す。式(W1)中複数のAが存在する場合、各々のAは同一でも異なっていてもよい。

【0015】上記において直鎖、分岐あるいは環状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、1,4-ブチレン基、1,4-シクロヘキシレン基等の炭素数1~10個のものを挙げることができる。上記においてアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基等を挙げることができる。上記においてアラルキレン基としてはトルイレン基、キシリレン基、フェネチレン基等を挙げることができる。上記においてヘテロアリーレン基としては、下記式(A1)~(A4)で示される構造において2価の基

になったものが挙げられる。

【0016】

【化3】



【0017】ここで、Xは酸素原子、イオウ原子又は-NH-を表し、Y₁~Y₆は各々、-CH=もしくは-N=を表し、式(A3)においてY₁~Y₆のうち少なくとも一つは-N=を表す。Y₇~Y₁₄は各々、-CH=もしくは-N=を表し、Y₇~Y₁₄のうち少なくとも一つは-N=を表す。

【0018】上記R₃の酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)としては、いずれのものでも使用することができるが、酸分解性基として好ましい基は、-COOA⁰、-O-A⁰、又は-O-C(=O)-O-A⁰である。ここでA⁰は、-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)、-Si(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)もしくは-C(R⁰⁴)(R⁰⁵)-O-R⁰⁶基を示す。R⁰¹、R⁰²、R⁰³、R⁰⁴及びR⁰⁵は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、R⁰⁶はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、R⁰¹~R⁰³の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、R⁰¹~R⁰³及びR⁰⁴~R⁰⁶の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。R⁰は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0019】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基と

ではフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6～14個のものが好ましい。

【0020】 R^{01} ～ R^{03} 、及び R^{04} ～ R^{06} の内の2つの基が結合して形成してもよい環としては、シクロヘキシリ基、シクロペンチル基、シクロブチル基などの環状の炭素数5～10個の環の環状アルキル基等が挙げられる。 R^0 の置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などの直鎖アルキレン基、メチルエチレン基、メチルプロピレン基、メチルブチレン基等の分岐アルキレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基などの環状アルキレン基などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基などが挙げられ、更に置換していてもよい。-Ar-の单環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン等が挙げられ、これらはさらに置換していてもよい。

【0021】また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・n-ブトキシ基・イソブトキシ基・sec-ブトキシ基・tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基

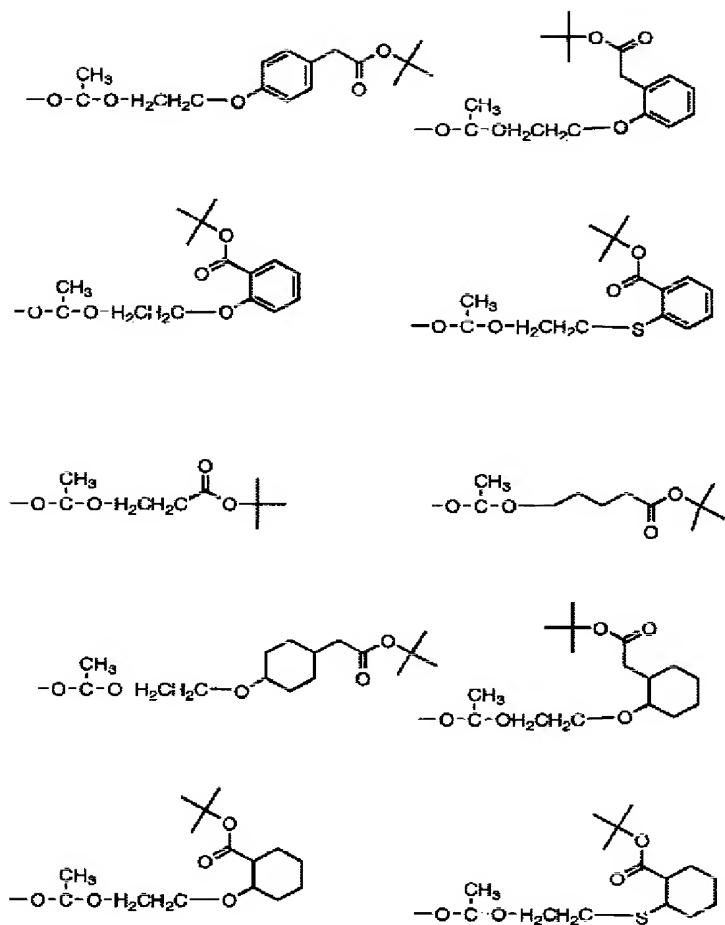
・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げができる。

【0022】 R_3 の酸分解性基として好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルエーテル基、第3級アルキルカーボネート基、-C(=O)-O-C(R_{10})(R_{11})-OR₁₂である。ここで、 R_{10} 、 R_{11} は各々水素原子又は炭素数1～4個のアルキル基を表し、 R_{12} は炭素数1～4個のアルキル基を表す。これにより、本発明の効果がより顕著になる。ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0023】より具体的な一般式(I)で示される基の例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0024】

【化4】



【0025】上記のような一般式(Ⅰ)で示される基を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物としては、一般式(Ⅰ)で示される基を含有するアルカリ可溶性樹脂(ポリマー型溶解阻止化合物)及び非ポリマー型溶解阻止化合物を含むものである。本発明のポジ型フォトレジスト組成物の好ましい態様としては以下に示すものが挙げられる。

- ① 光酸発生剤とポリマー型溶解阻止化合物
- ② 光酸発生剤と非ポリマー型溶解阻止化合物とアルカリ可溶性樹脂
- ③ 光酸発生剤とポリマー型溶解阻止化合物と非ポリマー型溶解阻止化合物
- ④ 光酸発生剤とポリマー型溶解阻止化合物と非ポリマー型溶解阻止化合物とアルカリ可溶性樹脂

【0026】以下、ポリマー型溶解阻止化合物について説明する。本発明におけるポリマー型溶解阻止化合物とは、モノマーを重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式(Ⅰ)で示される酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。ポリマー型溶解阻止化合物としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、一般式(Ⅰ)で示される基を有する樹脂である。この内、一般式(Ⅰ)で示される基を側鎖に有する樹脂

がより好ましい。次に、一般式(Ⅰ)で示される基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-\text{O}-\text{H}$ もしくは $-\text{COOH}$ 、好ましくは $-\text{R}^0-\text{COOH}$ もしくは $-\text{A}_1-\text{O}-\text{H}$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述する酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0027】本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂である。本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 又は $\text{p}-$ ヒドロキシスチレン(これらを総称してヒドロキシスチレンと言う)、あるいは $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 又は $\text{p}-$ ヒドロキシ- α -メチルスチレン(これらを総称してヒドロキシ- α -メチルスチレンと言う)に相当する繰り返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体またはそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、 $\text{p}-$ ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ- α -メチルスチレン以外のモノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレ

イン酸、ステレン、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、ステレン、アセトキシスチレン、 t -ブロトキシスチレンがより好ましい。

【0028】本発明では、このような樹脂中における一般式(I)で示される基を有する繰り返し単位の含有量としては、全繰り返し単位に対して5モル%～50モル%が好ましく、より好ましくは5モル%～30モル%である。

【0029】本発明において上記のポリマー型溶解阻止化合物中には、上記一般式(I)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

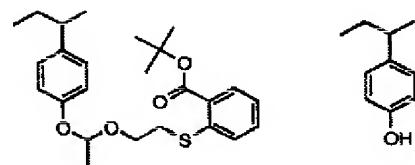
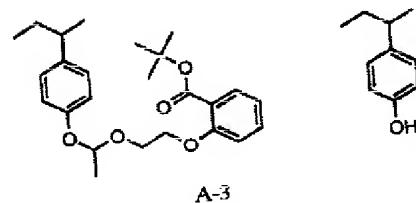
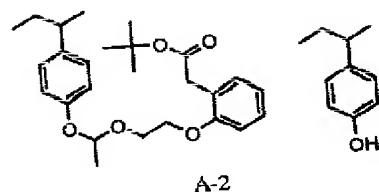
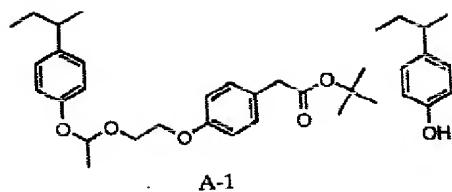
【0030】上記一般式(I)で示される基を含有する樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフランなどの適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、 p -トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応などの方法により合成することができる。

【0031】上記一般式(I)で示される基を含有するの重量平均分子量は3000～80000が好ましく、より好ましくは7000～50000である。分子量分布(M_w/M_n)の範囲は、1.01～4.0であり、好ましくは1.05～3.00である。このような分子量分布のポリマーを得るにはアニオン重合、ラジカル重合などの手法を用いることが好ましい。

【0032】このようなポリマー型溶解阻止化合物の具体的構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

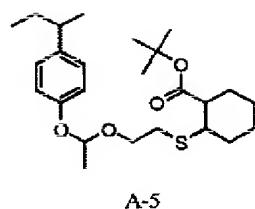
【0033】

【化5】

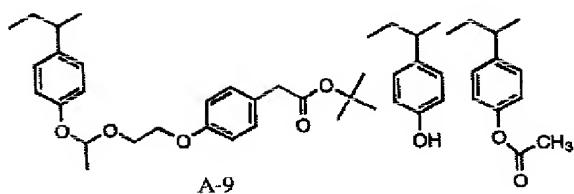
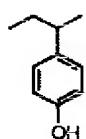


【0034】

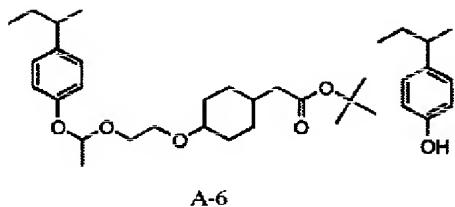
【化6】



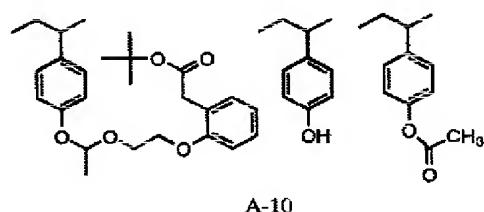
A-5



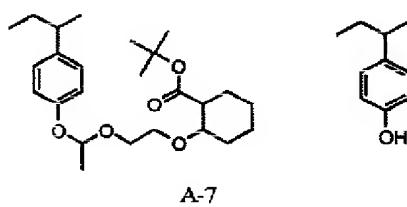
A-9



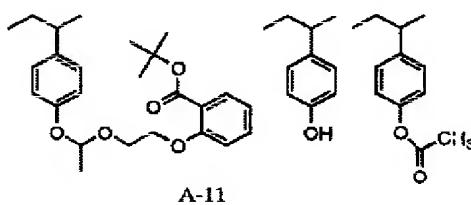
A-6



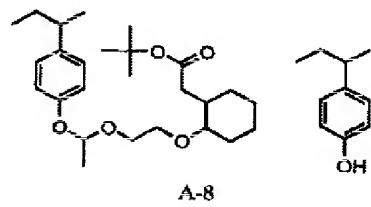
A-10



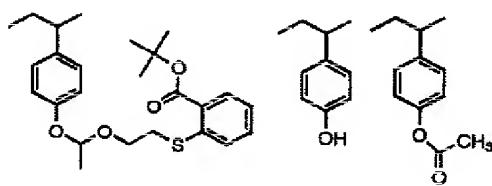
A-7



A-11



A-8

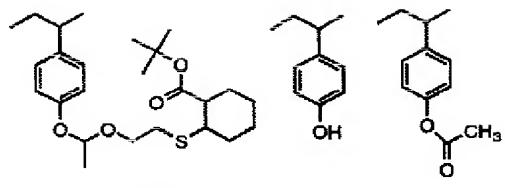


A-12

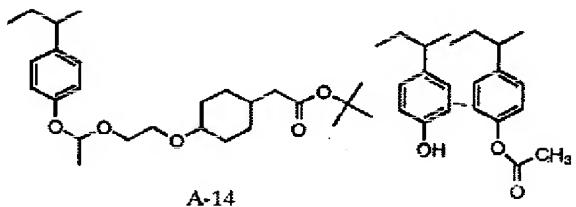
〔0035〕

【化7】

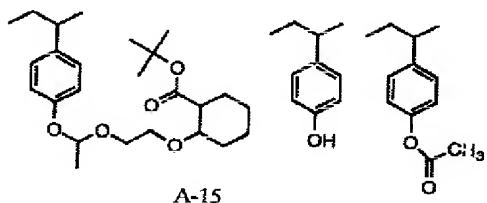
【0036】



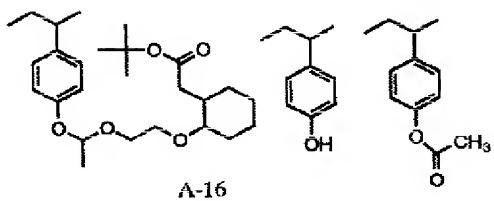
A-13



A-14



A-15



A-16

【0037】次に、非ポリマー型溶解阻止化合物について説明する。非ポリマー型溶解阻止化合物とは、3000以下の一定の分子量を有し、単一の構造を有する化合物に上記一般式(Ⅰ)で示される基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。本発明に使用される上記非ポリマー型溶解阻止化合物は、酸分解性基として上記一般式(Ⅰ)で示される基を少なくとも1種有するものである。各化合物中、酸分解性基はそれぞれその構造中に少なくとも2個存在し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好まし

くは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物を使用するのが有利である。

【0038】非ポリマー型溶解阻止化合物は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリへの溶解性を抑制し、露光を受けると発生する酸により酸分解性基が脱保護され、逆に樹脂のアルカリへの溶解性を促進する作用を有する。特開昭63-27829号及び特開平3-198059号にナフタレン、ビフェニル及びジフェニルシクロアルカンを骨格化合物とする溶解抑制化合物が開示されているが、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が小さく、プロファイル及び解像力の点で不十分である。

【0039】本発明において、好ましい非ポリマー型溶解阻止化合物は、1分子中にアルカリ可溶性基を3個以上有する分子量3000以下の単一構造化合物の該アルカリ可溶性基の1/2以上を一般式(Ⅰ)で示される酸分解性基で保護した化合物をあげることができる。このようなアルカリ可溶性基を残した非ポリマー型溶解阻止化合物を用いることにより、非ポリマー型溶解阻止化合物の溶剤溶解性が向上し、本発明の効果を更に高めるという点で好ましい。

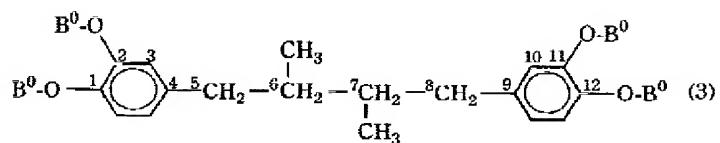
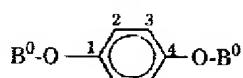
【0040】又、本発明において、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、非ポリマー型溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。

【0041】なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0042】

【化9】

(1)



酸分解性基: $-COO - A^0, -O - B^0$

【0043】また、本発明の非ポリマー型溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有し

いても良いが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の非ポリマー型溶解阻止化合物の分子量は3,500以下であり、好ましくは500~3,000、更に好ましくは1,000~2,500である。本発明の非ポリマー型溶解阻止化合物の分子量が上記範囲であると高解像力の点で好ましい。

【0044】好ましい非ポリマー型溶解阻止化合物は、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-10321

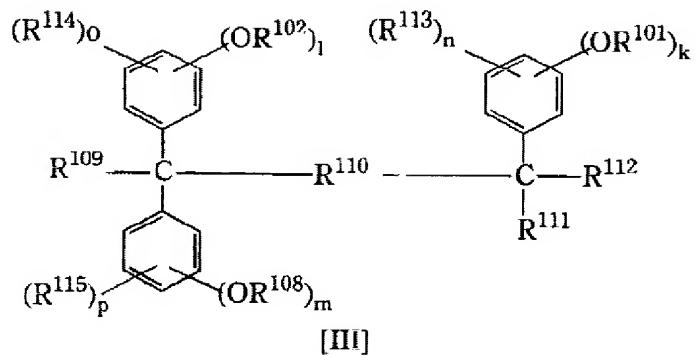
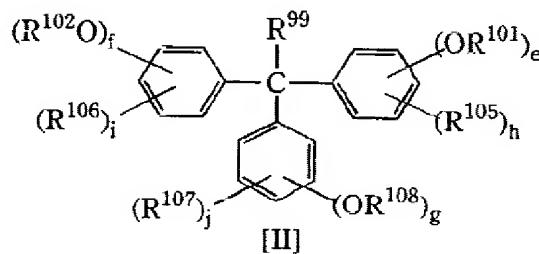
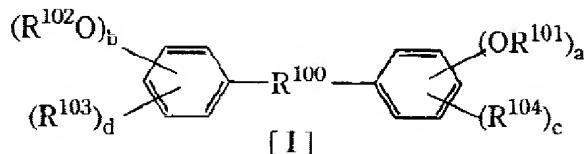
5号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上記一般式(I)で示される基で保護した化合物が含まれる。

【0045】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0046】より具体的には、下記一般式[I]~[XIV]で表される化合物が挙げられる。

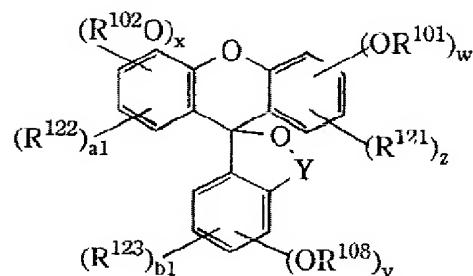
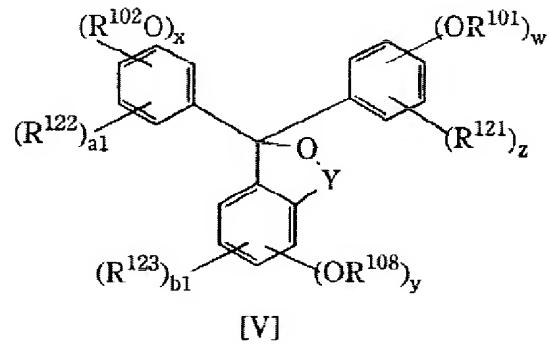
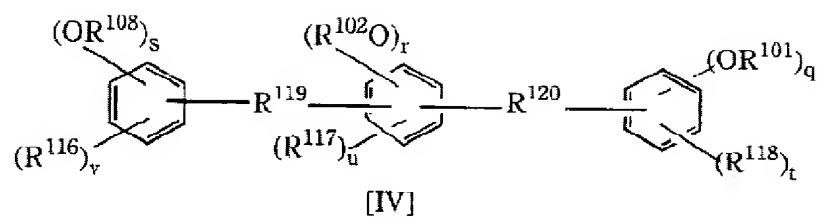
【0047】

【化10】



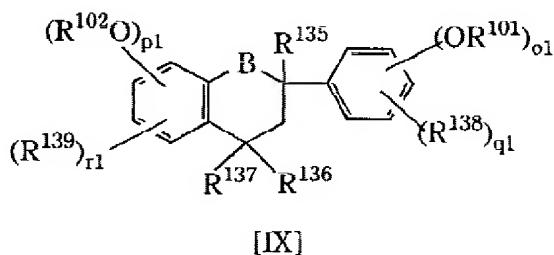
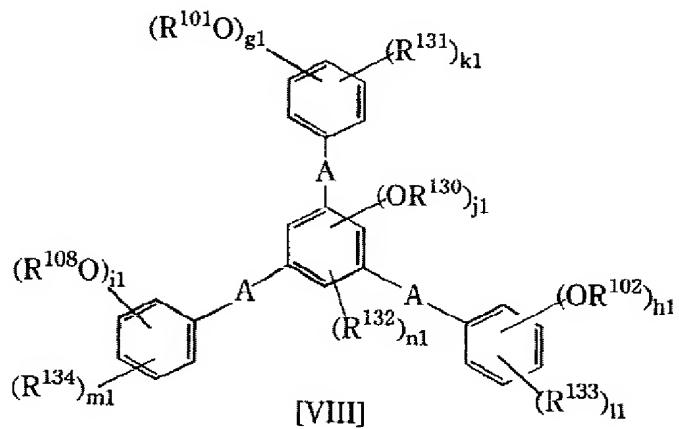
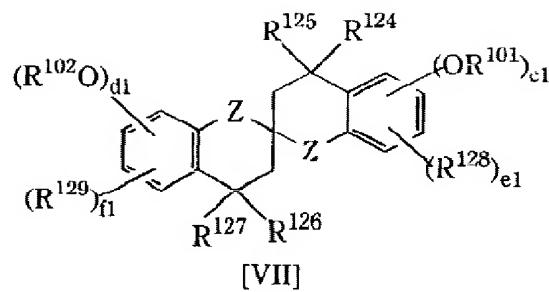
【0048】

【化11】



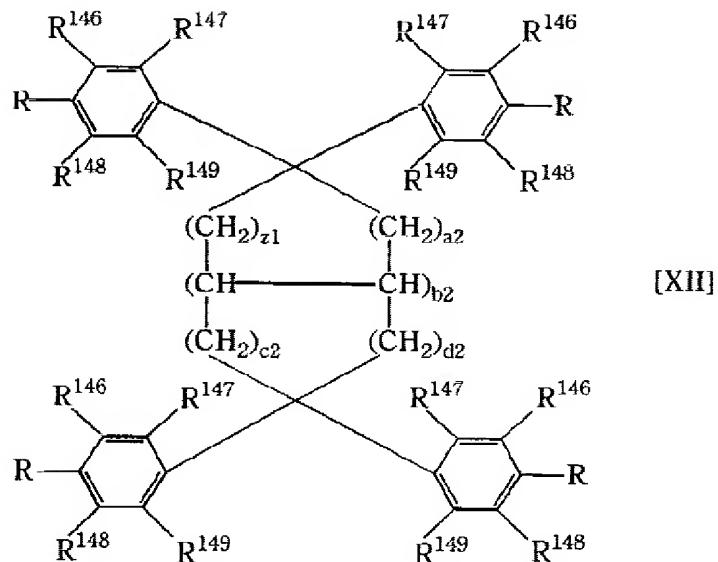
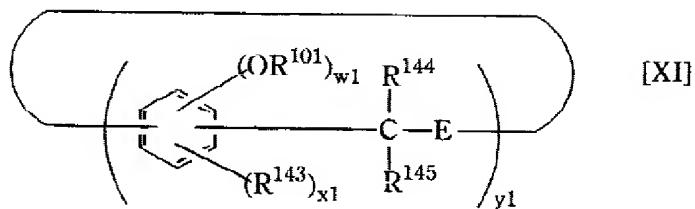
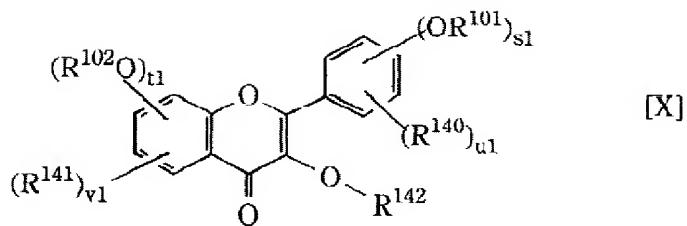
【 0 0 4 9 】

【 化 1 2 】



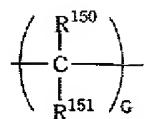
【 0 0 5 0 】

【 化 1 3 】



【0051】ここで、R¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰³、R¹³⁰：同一でも異なっていても良く、水素原子、-C(R₁)(R₂)-O-W-R₃である(R₁、R₂、W、R₃は前記と同義である)。
R¹⁰⁰：-CO-、-COO-、-NHCONH-、-NHC₂O-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-SO₃-、もしくは

【0052】
【化14】

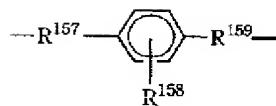


【0053】ここで、G=2~6 但し、G=2の時はR¹⁵⁰、R¹⁵¹のうち少なくとも一方はアルキル基、R¹⁵⁰、R¹⁵¹：同一でも異なっていても良く、水素原

子、アルキル基、アルコキシ基、-OH、-COOH、-CN、ハロゲン原子、-R¹⁵²-COOR¹⁵³もしくは-R¹⁵⁴-OH、
R¹⁵²、R¹⁵⁴：アルキレン基、
R¹⁵³：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、
R⁹⁹、R¹⁰³~R¹⁰⁷、R¹⁰⁹、R¹¹¹~R¹¹⁸、R¹²¹~R¹²³、R¹²⁸~R¹²⁹、R¹³¹~R¹³⁴、R¹³⁸~R¹⁴¹及びR¹⁴³：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは-N(R¹⁵⁵)(R¹⁵⁶)(R¹⁵⁵、R¹⁵⁶：H、アルキル基もしくはアリール基)、
R¹¹⁰：単結合、アルキレン基、もしくは

【0054】

【化15】



【0055】 R^{157} 、 R^{159} ：同一でも異なっても良く、単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、もしくはカルボキシル基。

R^{158} ：水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基が酸分解性基で置き換ってもよい。

【0056】 R^{119} 、 R^{120} ：同一でも異なっても良く、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し、ここで、低級アルキル基とは炭素数1～4のアルキル基を指す、

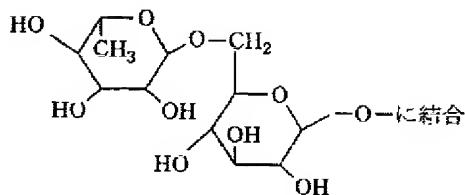
R^{124} ～ R^{127} ：同一でも異なっても良く、水素原子もしくはアルキル基、

R^{135} ～ R^{137} ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

R^{142} ：水素原子、 $-C(R_1)(R_2)-O-W-R_3$ である（ R_1 、 R_2 、 W 、 R_3 は前記と同義である）、もしくは

【0057】

【化16】



【0058】 R^{144} 、 R^{145} ：同一でも異なっても良く、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、

もしくはアリール基、

R^{146} ～ R^{149} ：同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキロキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

Y： $-CO-$ 、もしくは $-SO_2-$ 、

Z、B：単結合、もしくは $-O-$ 、

A：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E：単結合、もしくはオキシメチレン基、

a～z、a1～y1：複数の時、（）内の基は同一または異なっていてもよい、

a～q、s、t、v、g1～i1、k1～m1、o1、q1、s1、u1：0もしくは1～5の整数、

r、u、w、x、y、z、a1～f1、p1、r1、t1、v1～x1：0もしくは1～4の整数、

j1、n1、z1、a2、b2、c2、d2：0もしくは1～3の整数、z1、a2、c2、d2のうち少なくとも1つは1以上、

y1：3～8の整数、

(a+b)、(e+f+g)、(k+l+m)、(q+r+s)、(w+x+y)、(c1+d1)、(g1+h1+i1+j1)、(o1+p1)、(s1+t1) \geq 2、

(j1+n1) \leq 3、

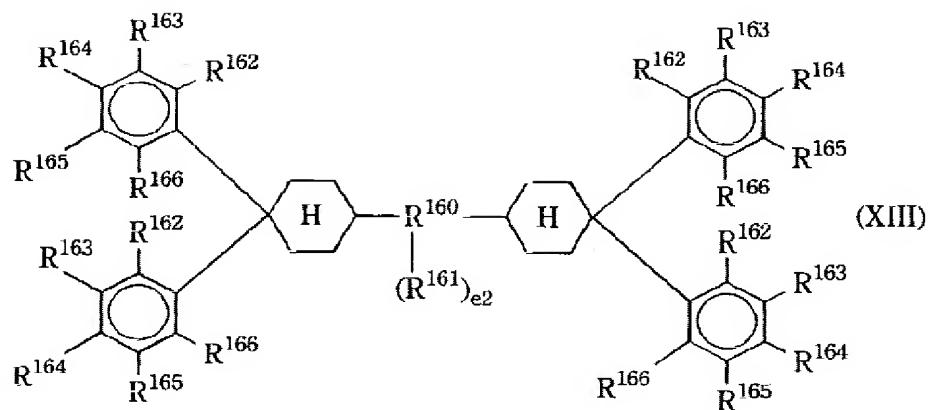
(r+u)、(w+z)、(x+a1)、(y+b1)、(c1+e1)、(d1+f1)、(p1+r1)、(t1+v1)、(x1+w1) \leq 4、但し一般式[V]の場合は(w+z)、(x+a1) \leq 5、

(a+c)、(b+d)、(e+h)、(f+i)、(g+j)、(k+n)、(l+o)、(m+p)、(q+t)、(s+v)、(g1+k1)、(h1+l1)、(i1+m1)、(o1+q1)、(s1+u1) \leq 5、

を表す。

【0059】

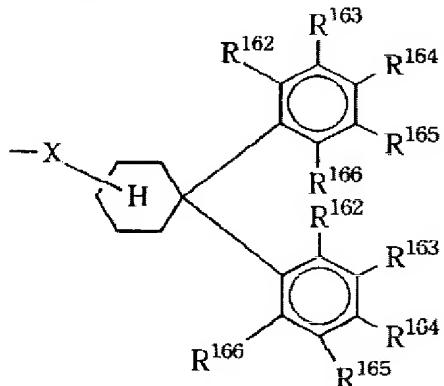
【化17】



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、もしくは $-S\overset{\overset{O}{\parallel}}{=}$

R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっていても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、もしくは一般式(I)で示される基

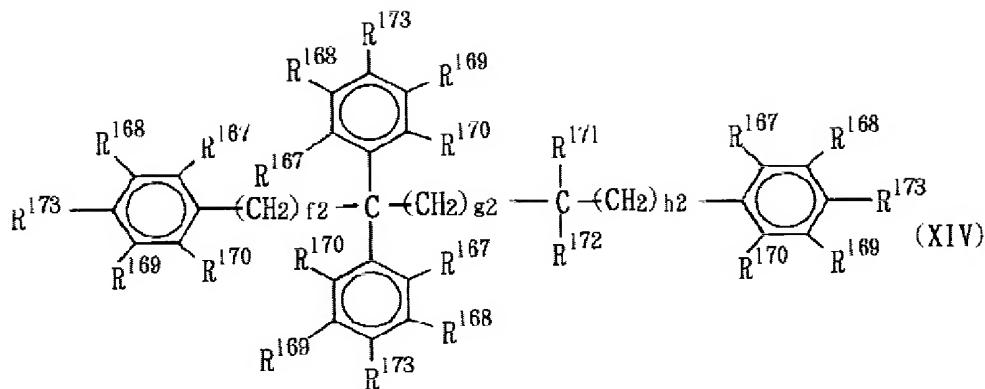
但し、少なくとも2つは一般式(I)で示される基

である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

X: 2価の有機基、 e_2 : 0もしくは1、を表わす。

【0060】

【化18】



ここで、

$R^{167}-R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基ではなくても良い、

R^{171}, R^{172} 水素原子、アルキル基もしくは

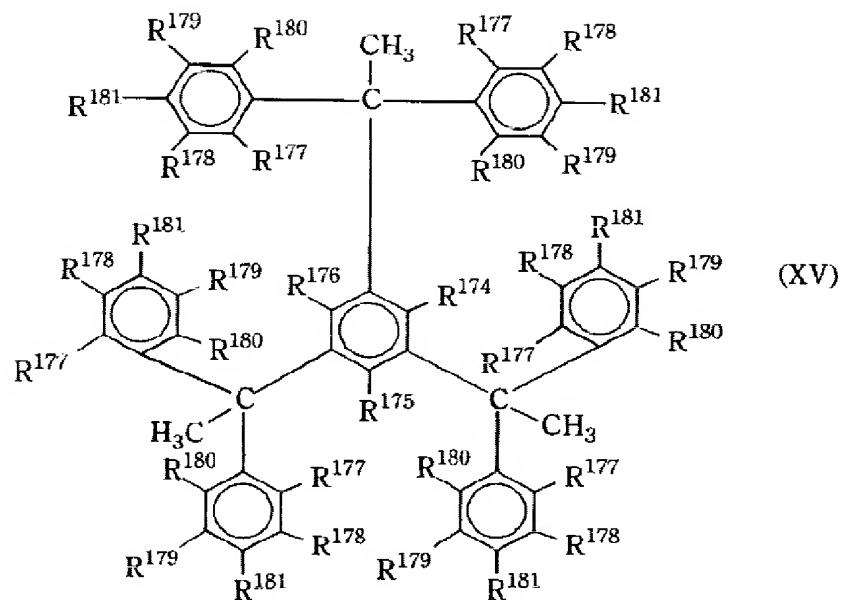
R^{173} : 少なくとも2つは一般式(I)で示される基
であり、その他は水酸基である、

f_2, h_2 : 0もしくは1~4の整数、
 g_2 : 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0061】

【化19】



ここで、

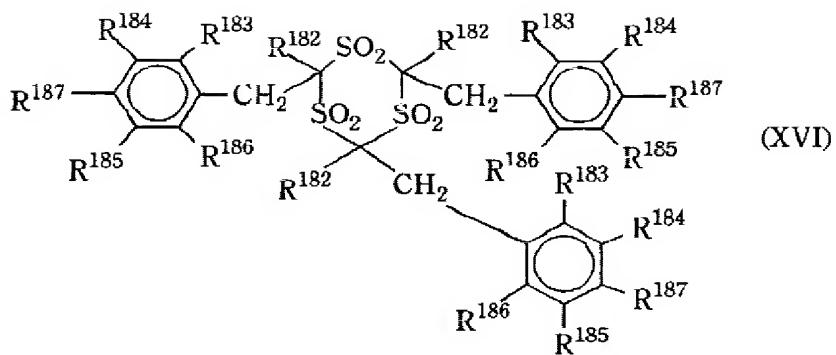
$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基、もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基ではなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは 一般式(I)で示される基
であり、その他は、水酸基
である、

を表す。

【0062】

【化20】



ここで、

R^{182} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなく
ても良い、

$R^{183} \sim R^{186}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、もし
くはアルコキシ基、但し、各 3 個の同一記号の置換基
は同一の基でなくとも良い、

R^{187} : 少なくとも 2 つは 一般式(I)で示される基

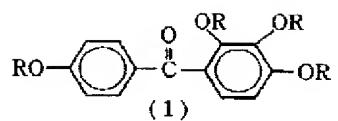
であり、その他は、
水酸基である、

を表す。

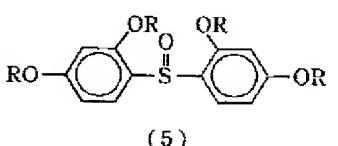
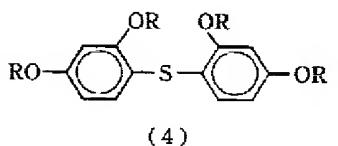
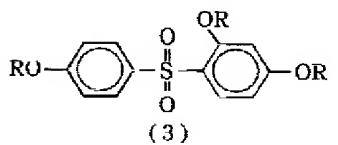
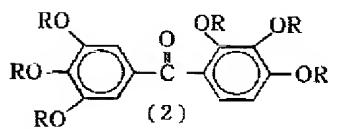
【0063】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

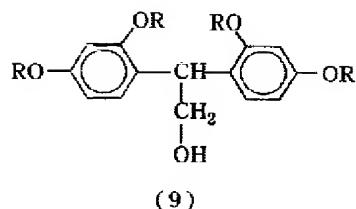
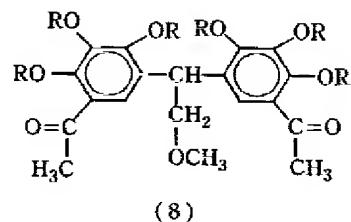
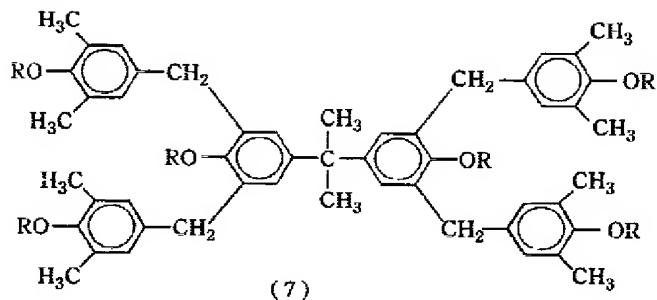
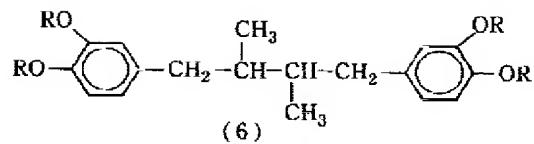
【0064】

【化21】

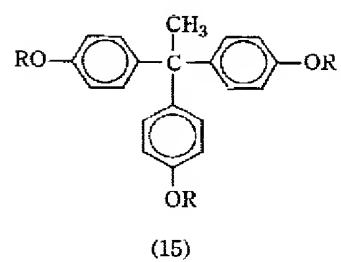
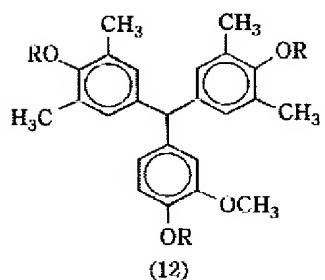
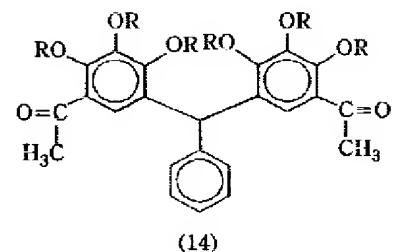
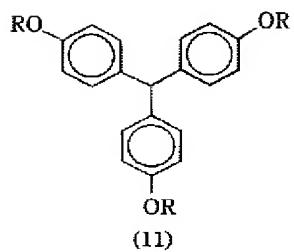
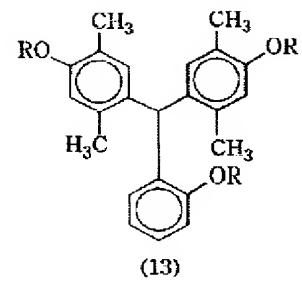
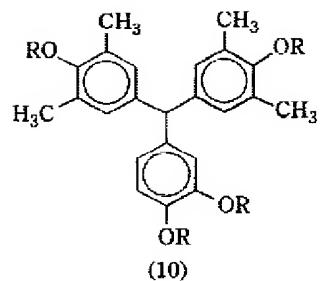


【0065】
【化22】





【0066】
【化23】

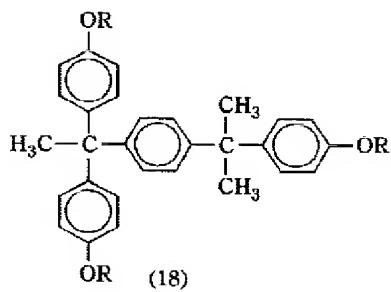
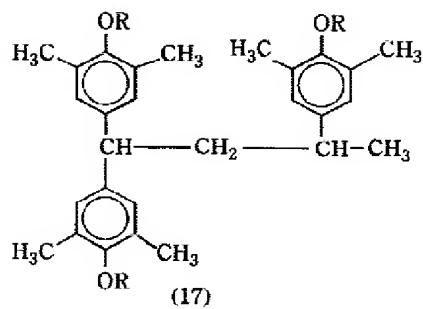
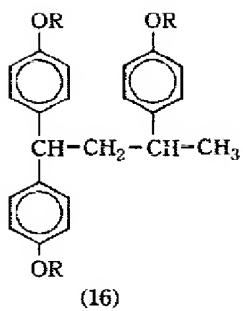


【0067】

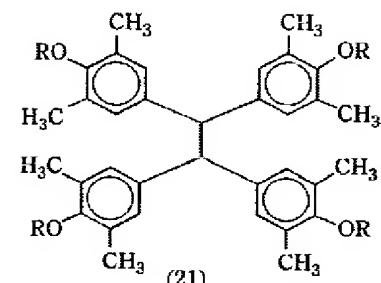
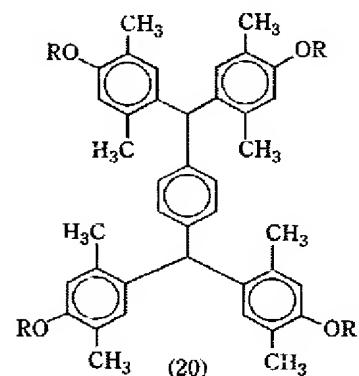
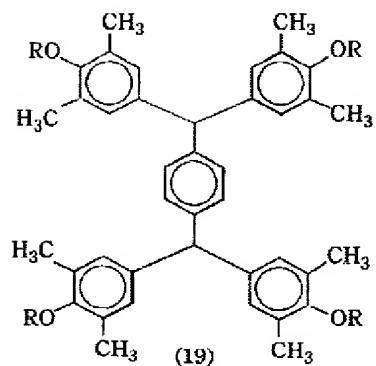
【化24】

【0068】

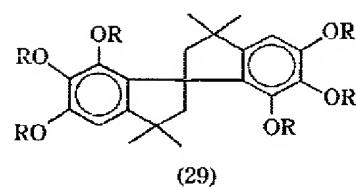
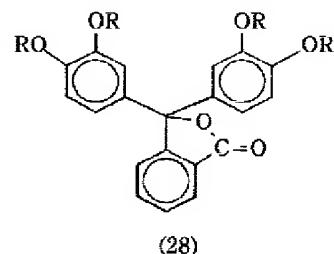
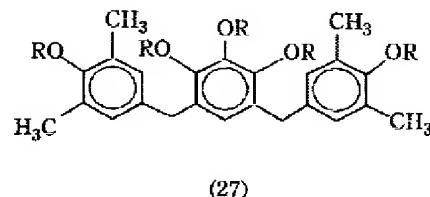
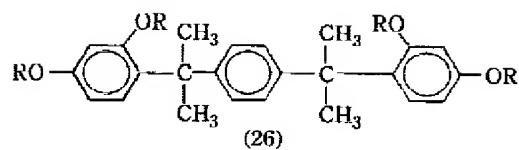
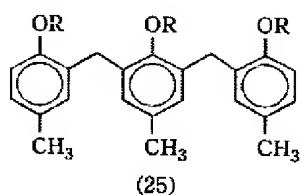
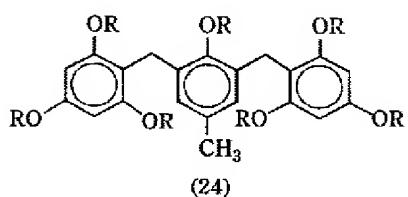
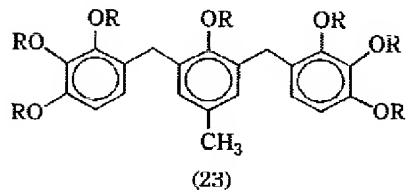
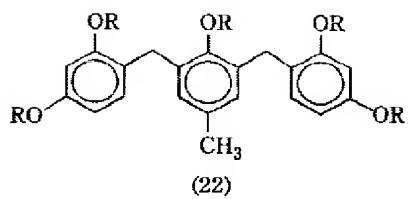
【化25】



【0069】
【化26】



【0070】
【化27】

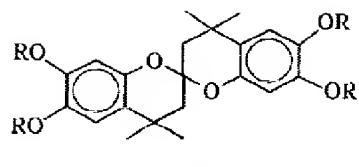


【0071】

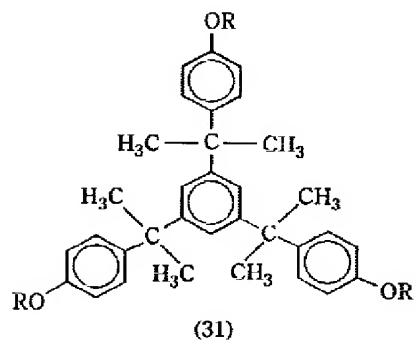
【化28】

【0072】

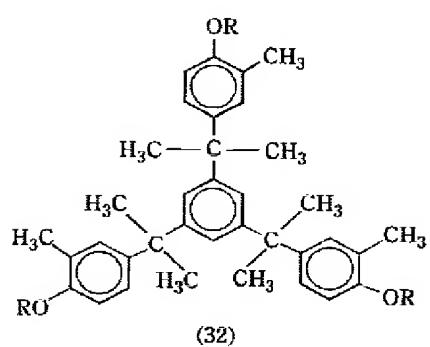
【化29】



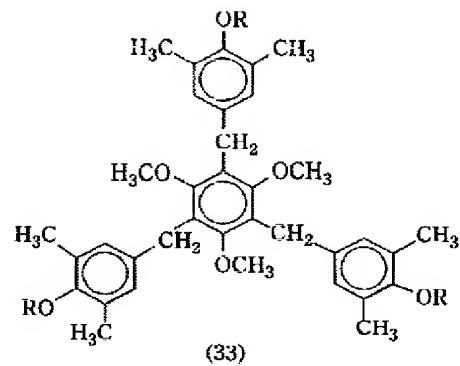
(30)



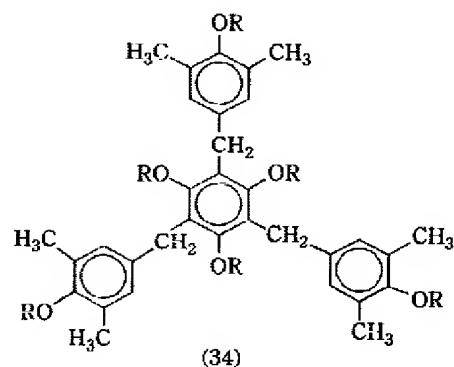
(31)



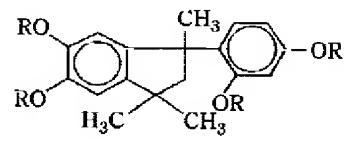
(32)



(33)



(34)



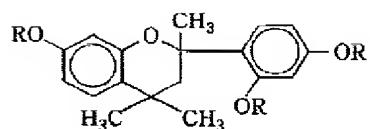
(35)

【0073】

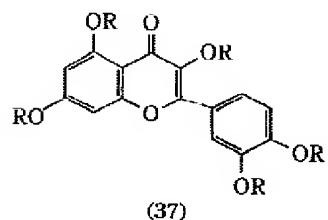
【化30】

【0074】

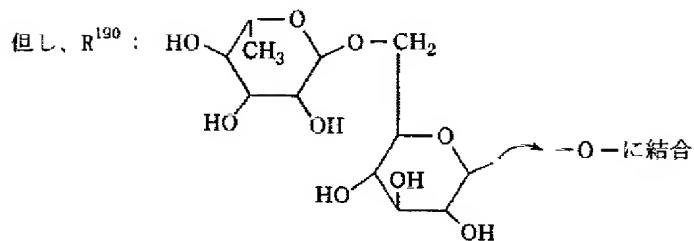
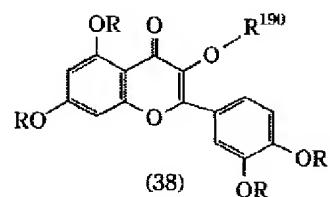
【化31】



(36)

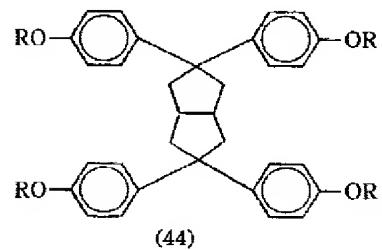
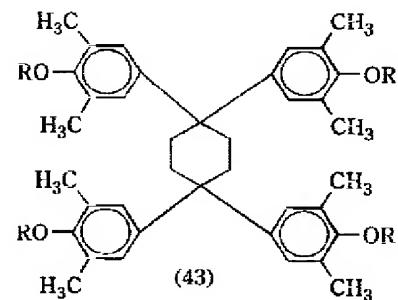
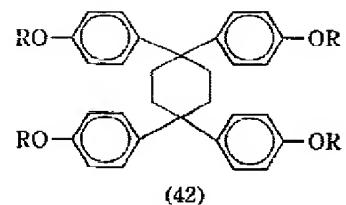
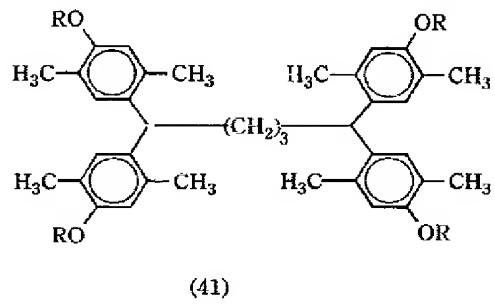
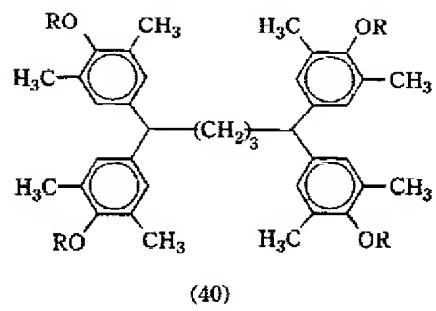
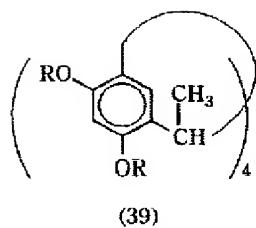


(37)



【0075】

【化32】

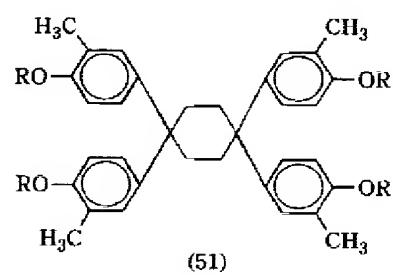
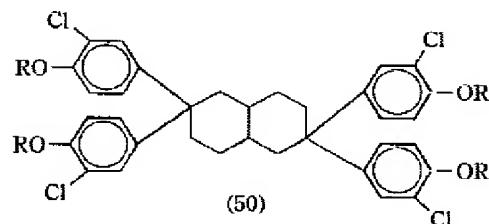
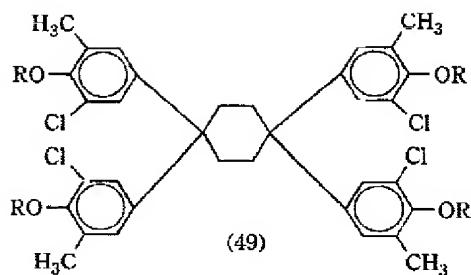
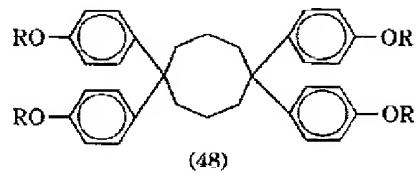
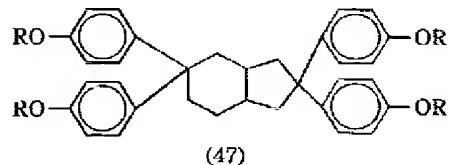
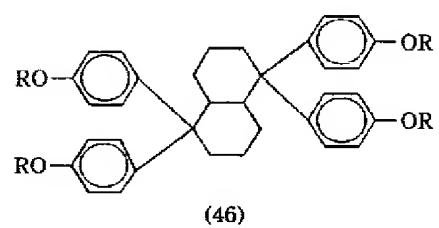
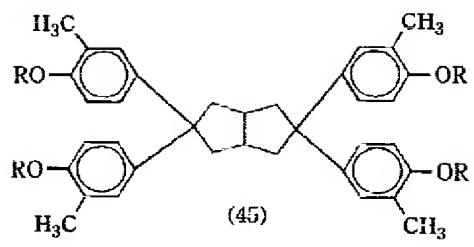


【0077】

【化34】

【0076】

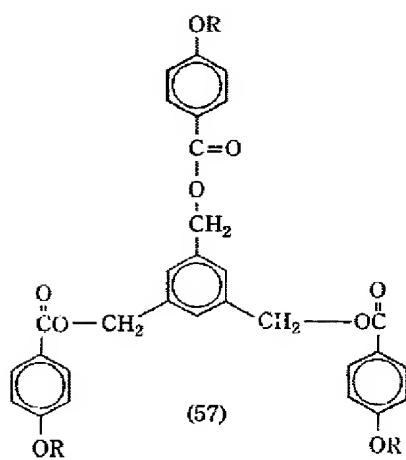
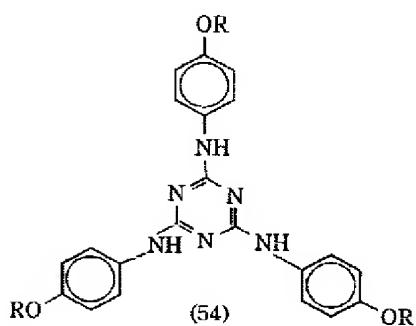
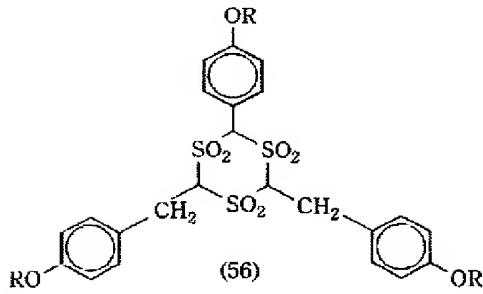
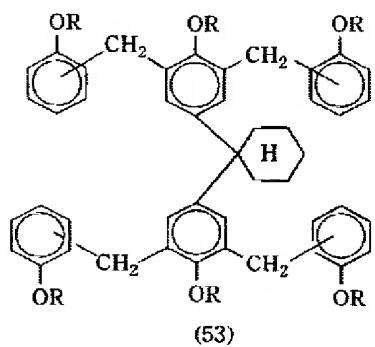
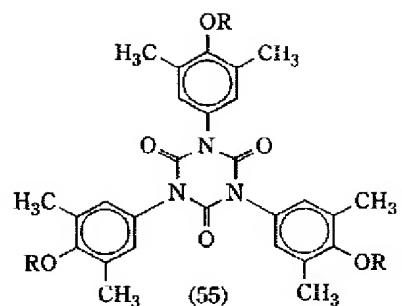
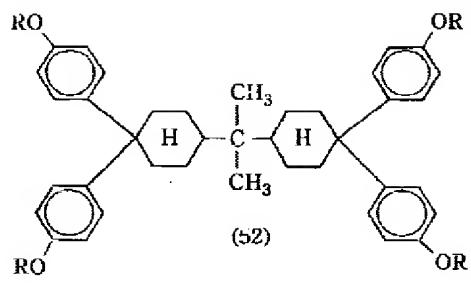
【化33】



【0079】
【化36】

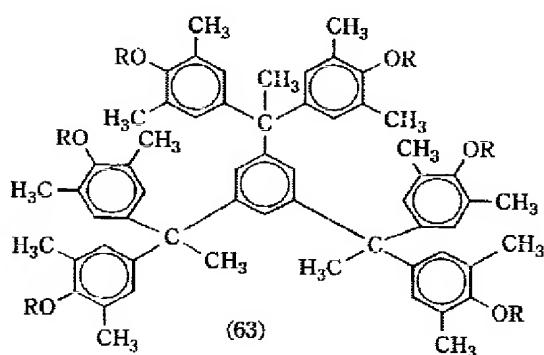
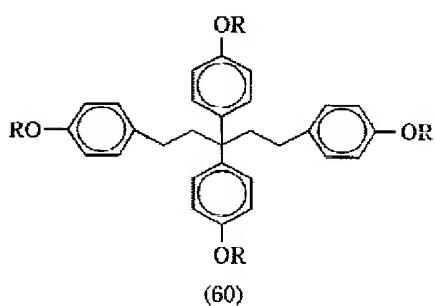
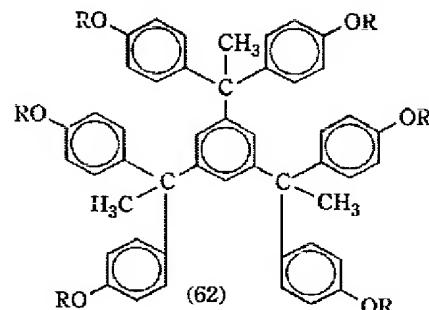
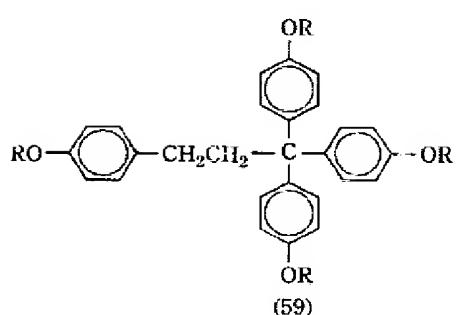
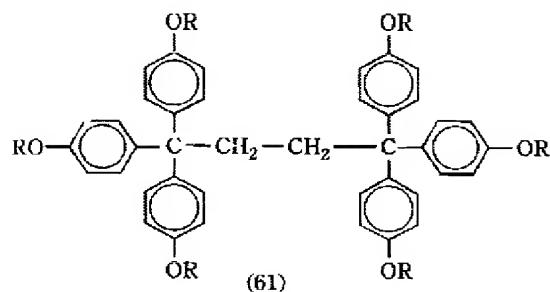
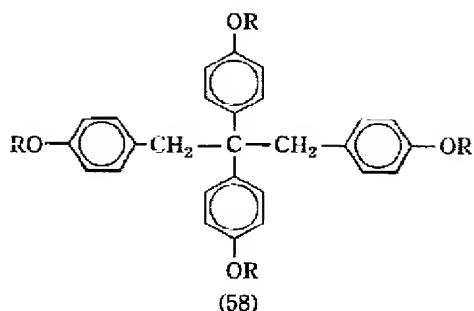
【0078】

【化35】



【0080】
【化37】

【0081】
【化38】



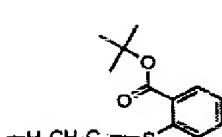
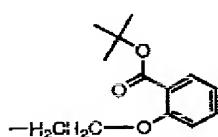
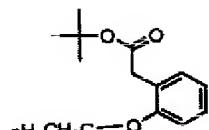
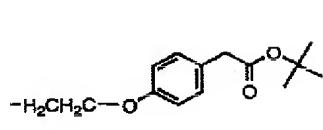
【0082】

【化39】

【0083】化合物(1)～(63)中のRは、水素原子、又は、

【0084】

【化40】



【0085】の中から選ばれる基である。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくても良い。

【0086】本発明において、一般式(I)で示される基を有する、酸の作用に分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物の組成物中の添加量を、以下に示す。

①光酸発生剤とポリマー型溶解阻止化合物を含む場合のポリマー型溶解阻止化合物の含有量が、組成物の全重量(固体分換算で)に対して5～40重量%が好ましく、より好ましくは10～30重量%である。

②光酸発生剤と非ポリマー型溶解阻止化合物とアルカリ可溶性樹脂を含む場合の非ポリマー型溶解阻止化合物の含有量が、組成物の全重量(固体分換算で)に対して3

～50重量%が好ましく、より好ましくは5～35重量%である。

【0087】④光酸発生剤とポリマー型溶解阻止化合物と非ポリマー型溶解阻止化合物を含む場合の非ポリマー型溶解阻止化合物の含有量が、組成物の全重量（固体分換算で）に対して3～40重量%が好ましく、より好ましくは5～30重量%であり、ポリマー型溶解阻止化合物の含有量が、組成物の全重量（固体分換算で）に対して2～40重量%が好ましく、より好ましくは5～30重量%である。

④光酸発生剤とポリマー型溶解阻止化合物と非ポリマー型溶解阻止化合物とアルカリ可溶性樹脂を含む場合、非ポリマー型溶解阻止化合物の含有量が、組成物の全重量（固体分換算で）に対して3～40重量%が好ましく、より好ましくは5～30重量%であり、ポリマー型溶解阻止化合物の含有量が、組成物の全重量（固体分換算で）に対して2～40重量%が好ましく、より好ましくは5～30重量%である。

【0088】本発明において、組成物中に酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を用いることができ、これにより感度が向上する。上記酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂（以下単にアルカリ可溶性樹脂と言う）は、アルカリに可溶な樹脂であり、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂及びこれらの誘導体を好ましく挙げることができる。またp-ヒドロキシスチレン単位を含有する共重合樹脂もアルカリ可溶性であれば用いることができる。なかでもポリ（p-ヒドロキシスチレン）、ポリ（p/m-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p/o-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p-ヒドロキシスチレンースチレン）共重合体が好ましく用いられる。更に、ポリ（4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン）樹脂、ポリ（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン）樹脂ののようなポリ（アルキル置換ヒドロキシスチレン）樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化又はアセチル化された樹脂もアルカリ可溶性であれば好ましく用いられる。

【0089】更に上記樹脂のフェノール核の一部（全フェノール核の30m/o1%以下）が水素添加されている場合は、樹脂の透明性が向上し、感度、解像力、プロファイルの矩形形成の点で好ましい。本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラツク樹脂、アセトシ-ビロガロール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリ（ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド）共重合体、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化物もしくはO-アシル化物、ポリ（スチレン-無水マレイン酸）共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリ（スチレン-ヒドロキシスチレン）共重合体、水素化ポリヒドロキシスチレンを挙げることができるが、これらに限定されるものでは

ない。

【0090】本発明に用いられる特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂、p-ヒドロキシスチレンの単位を含有するアルカリ可溶性樹脂（好ましくはポリ（p-ヒドロキシスチレン）、ポリ（p/m-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p/o-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p-ヒドロキシスチレンースチレン）共重合体、ポリ（4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン）樹脂、ポリ（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン）樹脂ののようなポリ（アルキル置換ヒドロキシスチレン）樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化又はアセチル化された樹脂、部分水添ポリヒドロキシスチレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、部分水添ノボラック樹脂、部分水添ポリヒドロキシスチレン樹脂である。

【0091】本発明において、ポリヒドロキシスチレンとは、p-ヒドロキシスチレンモノマー、m-ヒドロキシスチレンモノマー、o-ヒドロキシスチレンモノマー及び上記モノマーの水酸基の結合位置からオルソ位が炭素数1～4のアルキルで置換されたヒドロキシスチレンモノマーからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーを重合して得られたポリマーを示す。

【0092】該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0093】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブロキシフェノール、p-ブロキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0094】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロ

キシベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール及びこれらのアセタール体等を使用することができますが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

【0095】これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂の含有量としては、該樹脂と酸分解性基含有樹脂との合計に対して、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。

【0096】本発明で用いられる光酸発生剤(b)は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0097】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J.Org.Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, J.PolymerSci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013

号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, J.PolymerSci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J.Rad.Curing, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, Inorg.Chem., 19, 3007(1980)、D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J.Polymer Sci., 25, 753(1987) E.Reichmanis et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985) Q.Q.Zhu et al, J.Phot ochem., 36, 85, 39, 317(1987) B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973) D.H.R.Barton et al, J.Chem Soc., 3571(1965) P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Perkin I, 1695(1975) M.Rudinstei et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975) J.W.Walker et al, J.Am.Chem.Soc., 110, 7170(1988) S.C.Busman et al, J.Imaging Technol., 11(4), 191(1985) H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988) P.M.Collins et al, J.Chem.Soc., Chem. Commun., 532(1972) S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985) E.Reichmanis et al, J.Electrochem.Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6) F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988) 欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号 米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8) G.Berner et al, J.Rad.Curing, 13(4) W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3) 欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0098】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J.Am.Chem.Soc., 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, J.Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, Makromol.Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y.Yamada et al, Makromol.Che

152,153,163(1972)、J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17,3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038

、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

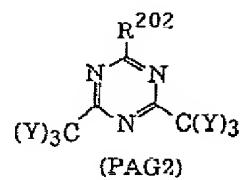
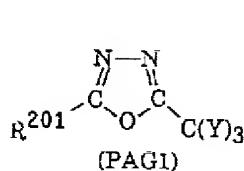
【0099】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0100】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG2) で表される S-トリアジン誘導体。

【0101】

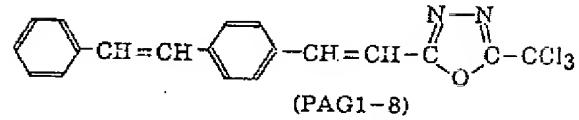
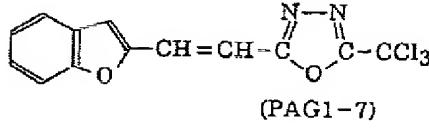
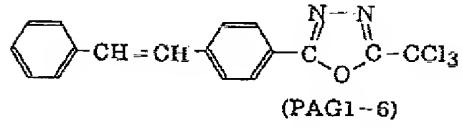
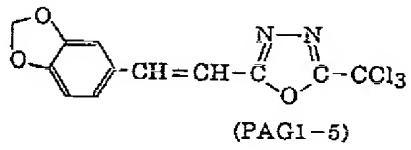
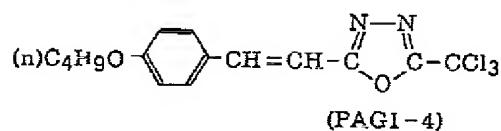
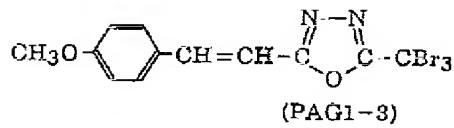
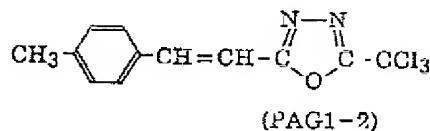
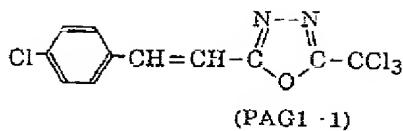
【化41】



【0102】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

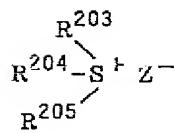
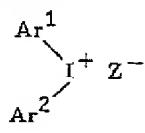
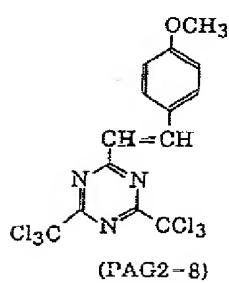
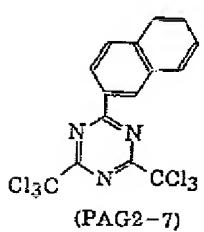
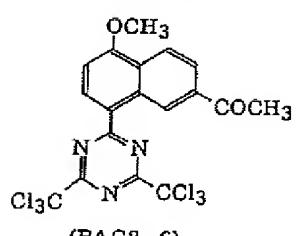
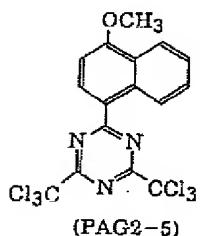
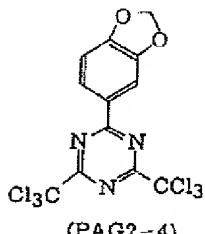
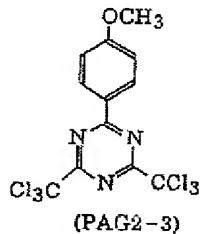
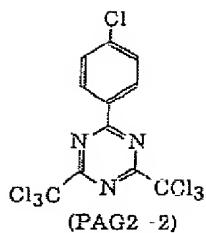
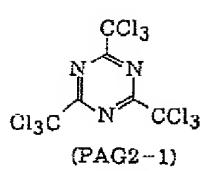
【0103】

【化42】

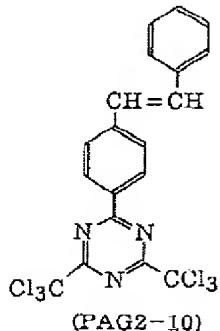
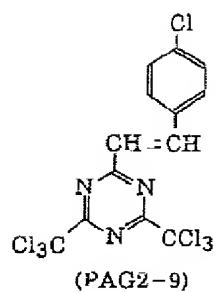


【0104】

【化43】



【0105】
【化44】



【0106】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0107】
【化45】

【0108】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立、に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒロドキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0109】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数 6～14 のアリール基、炭素数 1～8 のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 1～8 のアルキル基、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、メルカプト基、ヒロドキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル

基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基である。

【0110】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペントフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0111】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

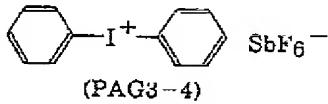
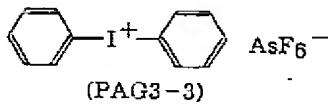
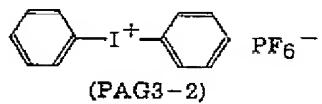
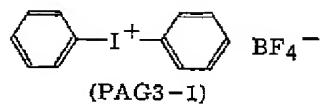
【0112】また、露光後加熱処理までの経時での性能変化($T-T_{op}$ 形成、線幅変化等)が少ないような光酸発生剤が好ましい。そのような光酸発生剤としては例えば、上記一般式(PAG3)、(PAG4)において、 Ar_1 、 Ar_2 、 $R^{203} \sim R^{205}$ が置換あるいは未置換のアリール基を表し、 Z^- が、光の照射により酸として発生したときにレジスト膜中で拡散性が比較的小さいものである。具体的には、 Z^- が、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有する

か、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基又はアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少くとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0113】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

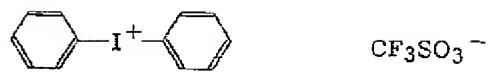
【0114】

【化46】

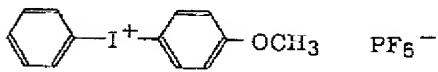


【0115】

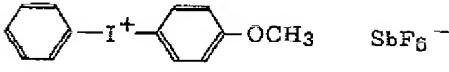
【化47】



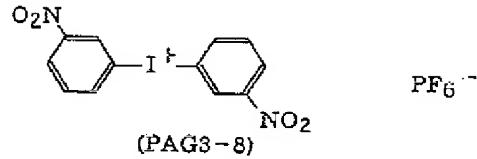
(PAG3-5)



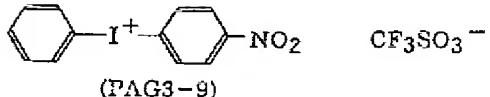
(PAG3-6)



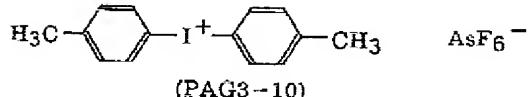
(PAG3-7)



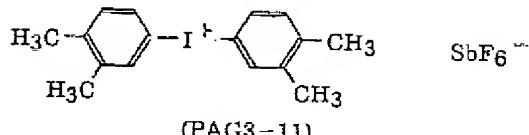
(PAG3-8)



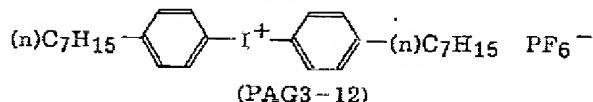
(PAG3-9)



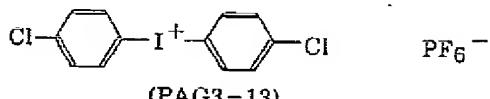
(PAG3-10)



(PAG3-11)



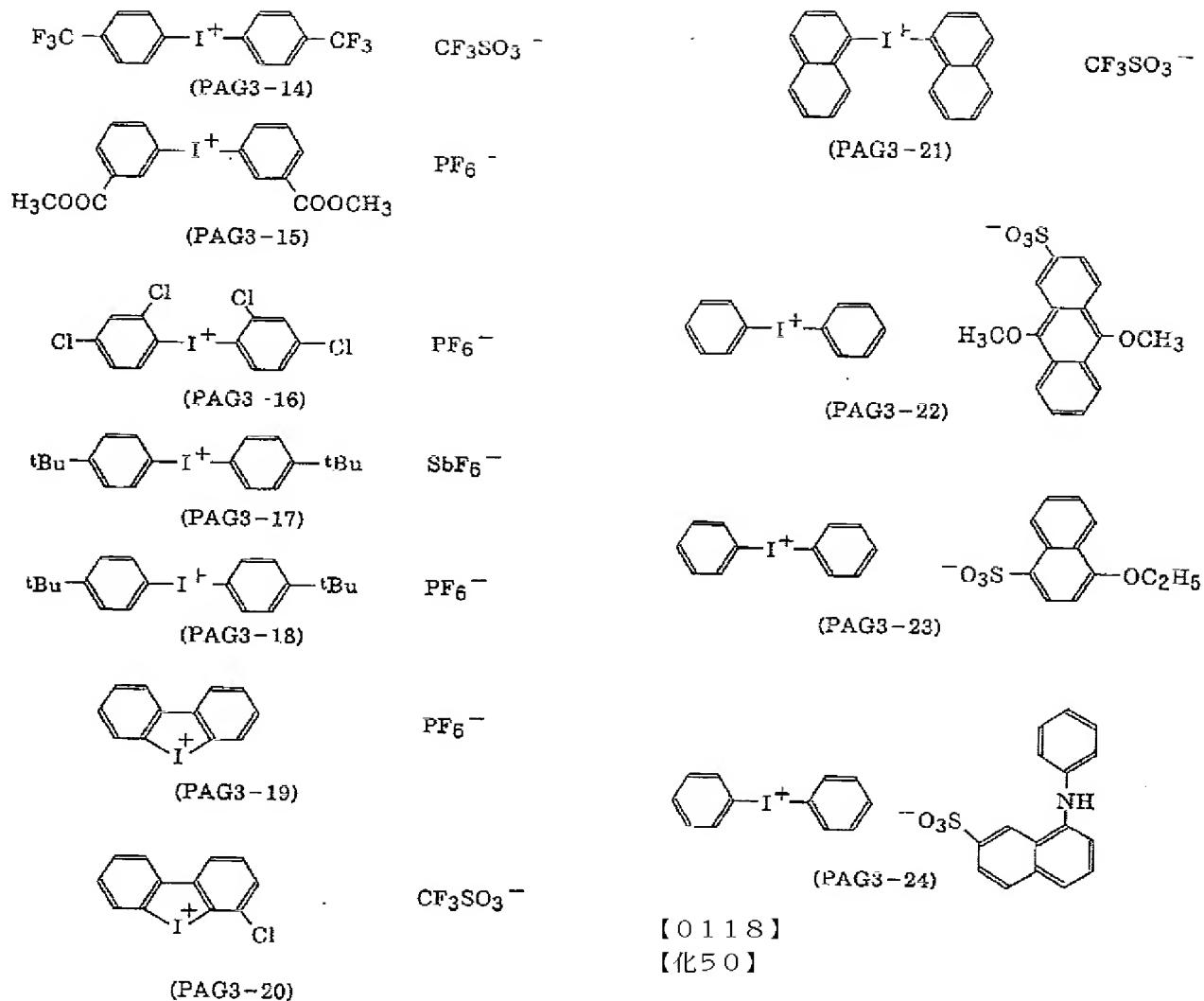
(PAG3-12)

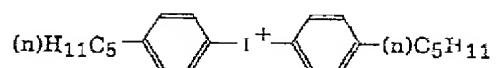


(PAG3-13)

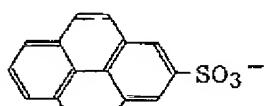
【0116】

【化48】

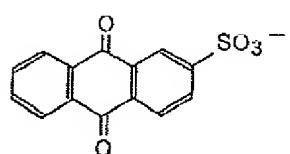
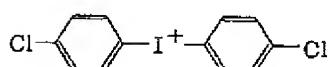




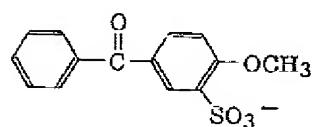
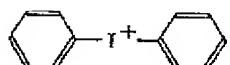
【0119】
【化51】



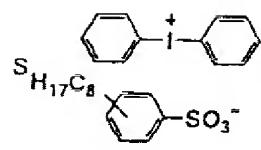
(PAG3-25)



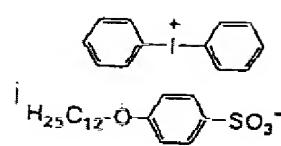
(PAG3-26)



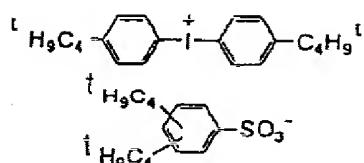
(PAG3-27)



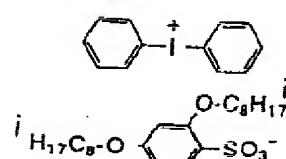
(PAG3-28)



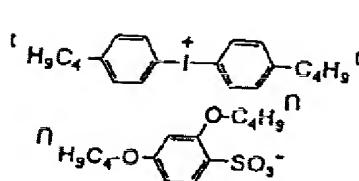
(PAG3-29)



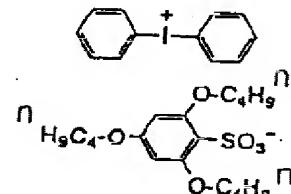
(PAG3-30)



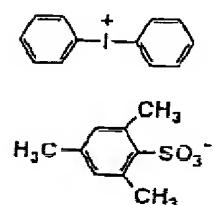
(PAG3-31)



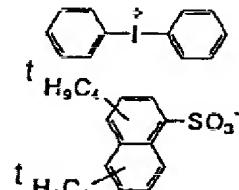
(PAG3-32)



(PAG3-33)



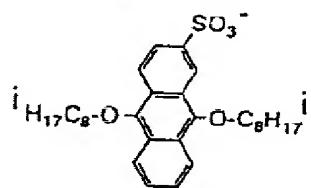
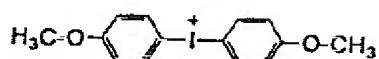
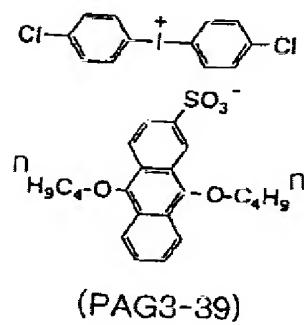
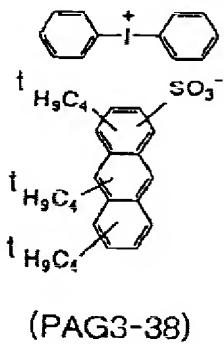
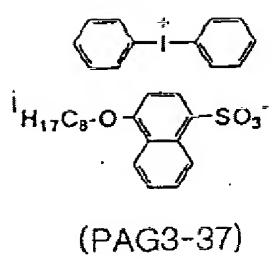
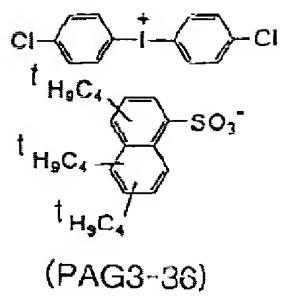
(PAG3-34)



(PAG3-35)

【0120】

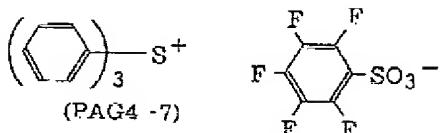
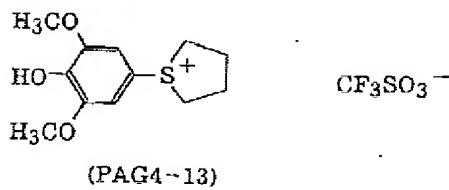
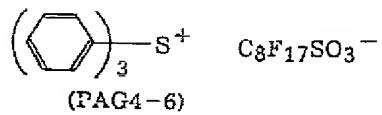
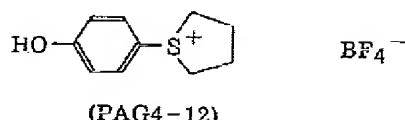
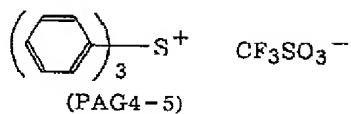
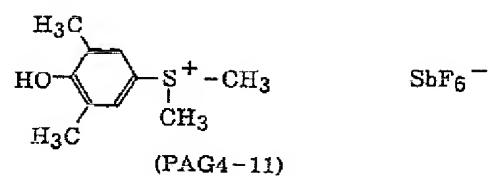
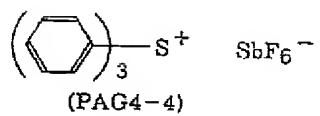
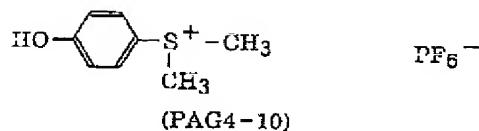
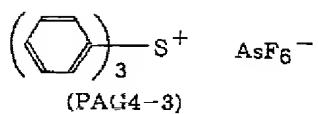
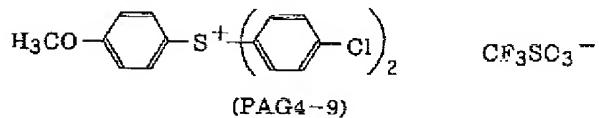
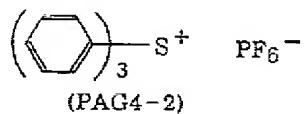
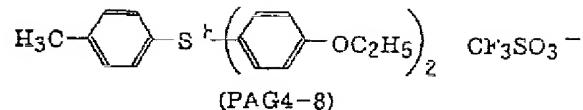
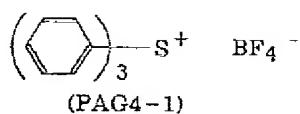
【化52】



(PAG3-40)

【0121】

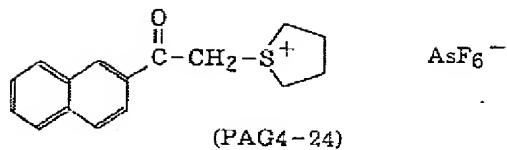
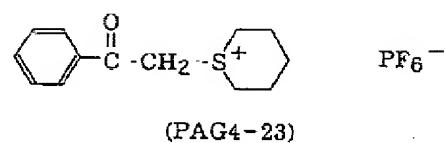
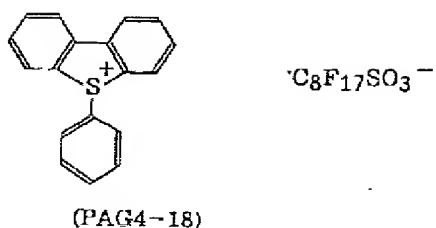
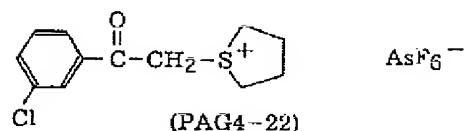
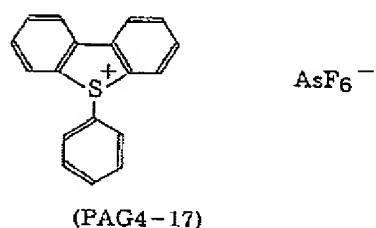
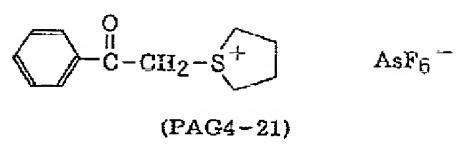
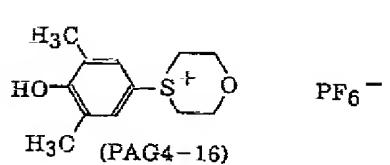
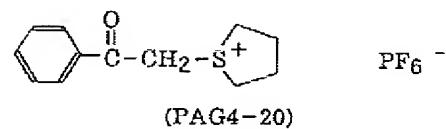
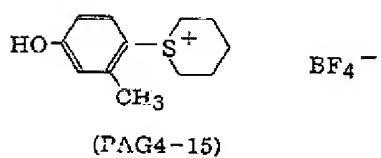
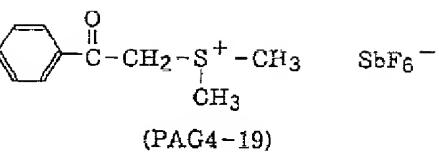
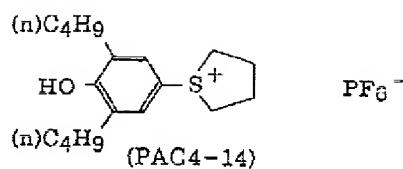
【化53】



【0123】
【化55】

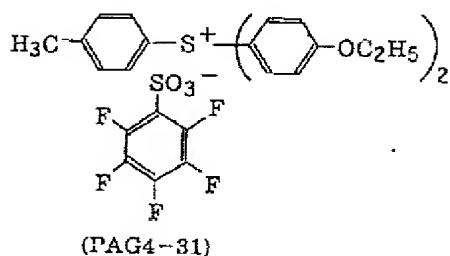
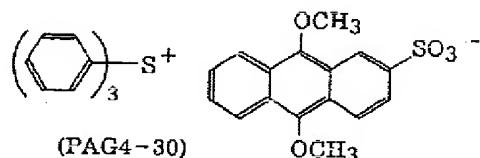
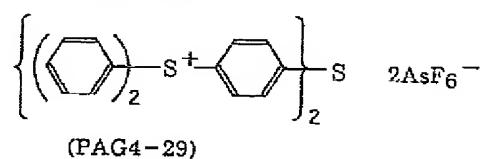
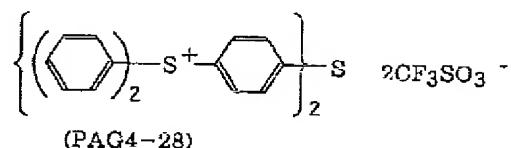
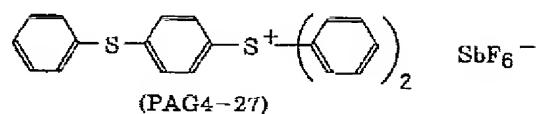
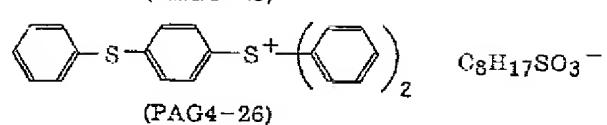
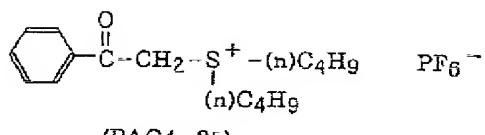
【0122】

【化54】



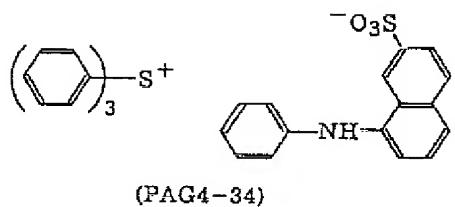
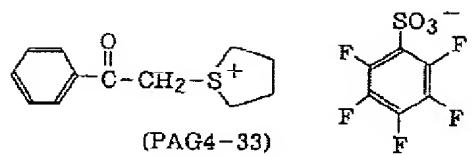
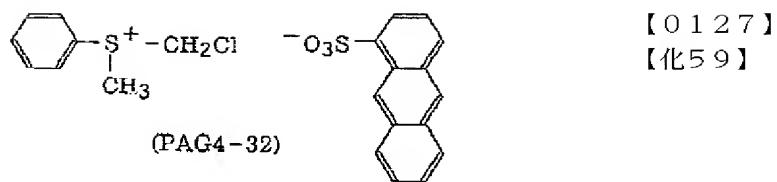
【0124】
【化56】

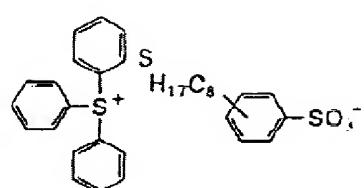
【0125】
【化57】



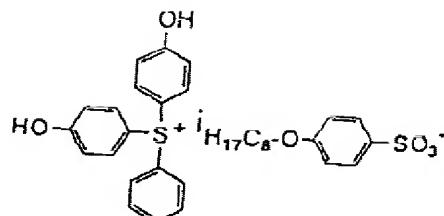
【0126】

【化58】

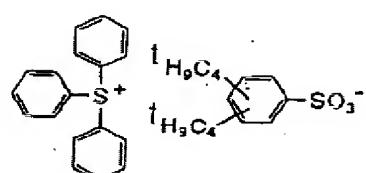




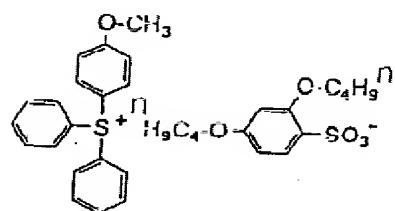
(PAG4-35)



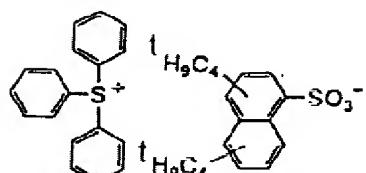
(PAG4-36)



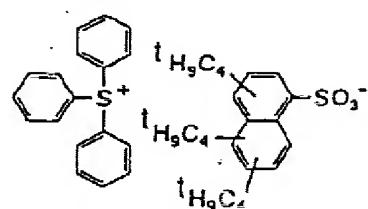
(PAG4-37)



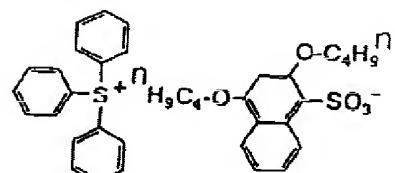
(PAG4-38)



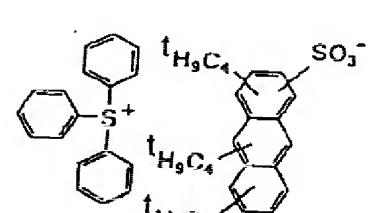
(PAG4-39)



(PAG4-40)



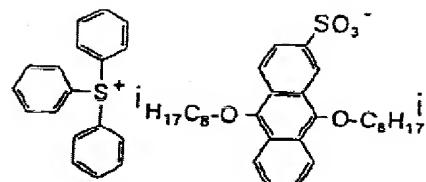
(PAG4-41)



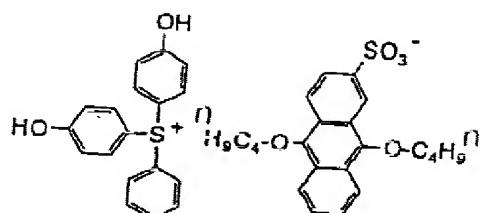
(PAG4-42)

【0128】

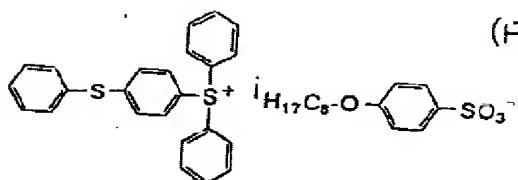
【化60】



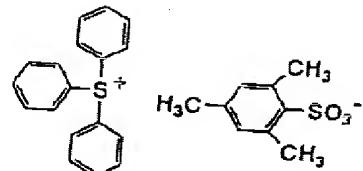
(PAG4-43)



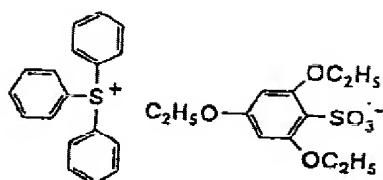
(PAG4-44)



(PAG4-45)



(PAG4-46)



(PAG4-47)

【0129】一般式（PAG3）、（PAG4）で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ.W.Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A.L.Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E.Goethas et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M.Leicester J. American. Chem. Soc., 51, 3587(1929)、J.V.Crivello et al., J. Polymer. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

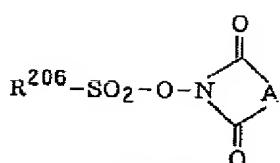
【0130】(3) 下記一般式（PAG5）で表されるジスルホン誘導体または一般式（PAG6）で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0131】

【化61】



(PAG5)

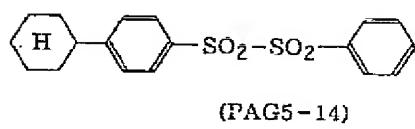
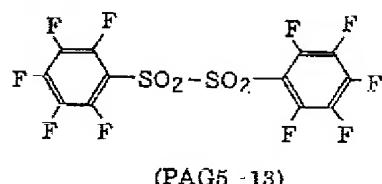
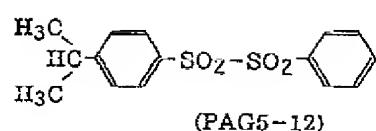
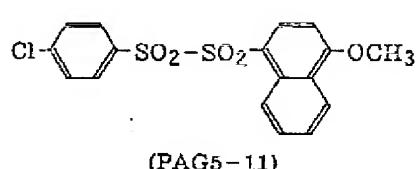
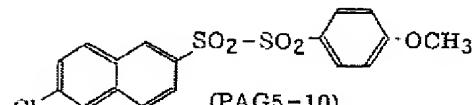
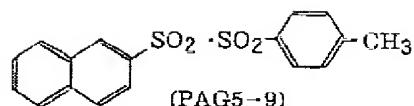
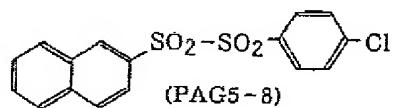
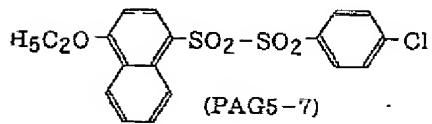
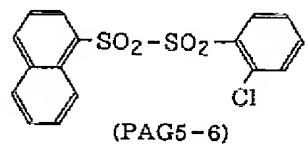
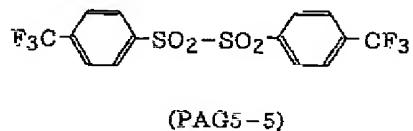
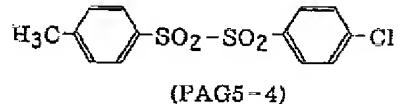
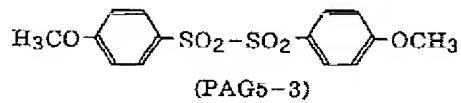
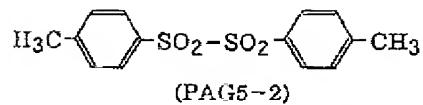
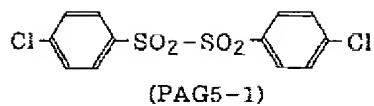


(PAG6)

【0132】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

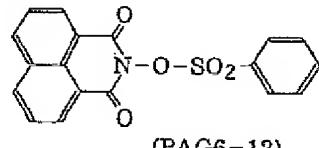
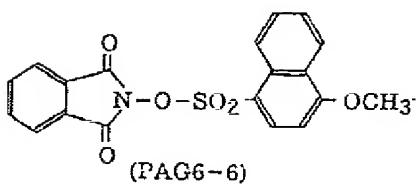
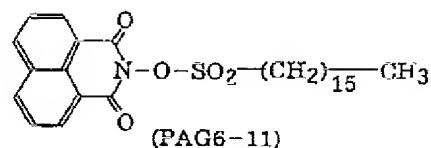
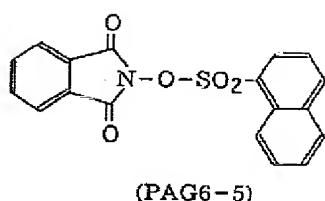
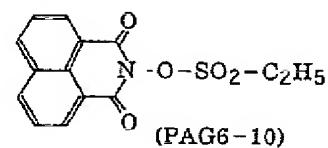
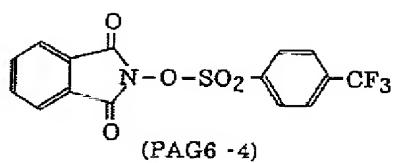
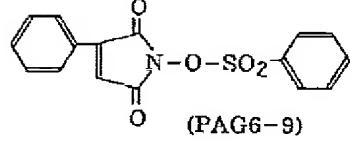
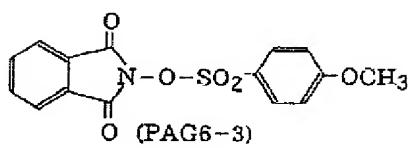
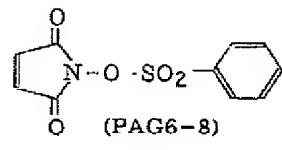
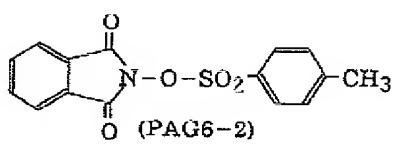
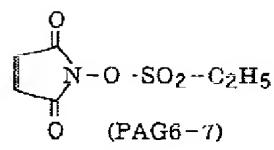
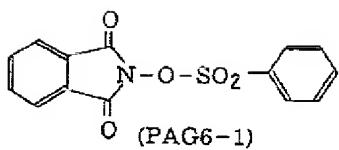
【0133】

【化62】



【0134】
【化63】

【0135】
【化64】

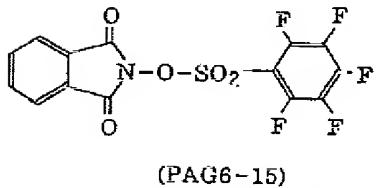
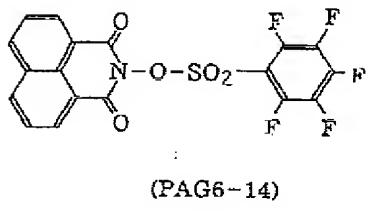
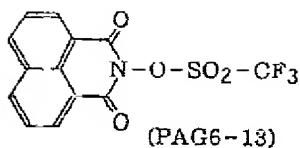


【0137】

【化66】

【0136】

【化65】



【0138】本発明において、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（b）が、オニウム塩、ジスルホン、4位DNQスルホン酸エステル、トリアジン化合物であることが好ましい。

【0139】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物（b）の添加量は、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にピーク）マージンが狭くなり好ましくない。

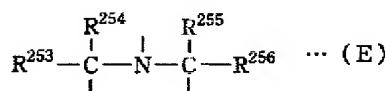
【0140】本発明の組成物に有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性向上及びPEDによる線巾変化が少なくなるため好ましい。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式（A）～（E）構造を挙げることができる。

【0141】

【化67】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。



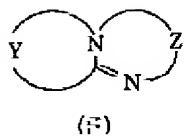
（式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す）

【0142】更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物である。窒素含有環状化合物としては、多環構造であることがより好ましい。

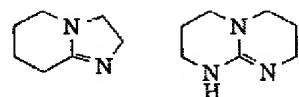
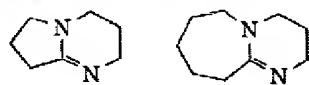
窒素含有多環環状化合物の好ましい具体例としては、下記一般式（F）で表される化合物が挙げられる。

【0143】

【化68】



【0144】式(F)中、Y、Zは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。ア



【0146】上記の中でも、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナー-5-エンが特に好ましい。

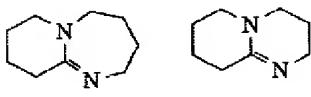
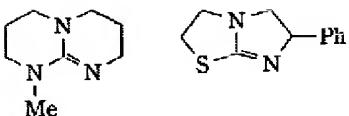
【0147】一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0148】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, 一テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペ

ルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式(F)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0145】

【化69】



ラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾールなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0149】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。0.001重量部未満では上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0150】本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物には必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0151】好適な界面活性剤は、具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリル

エーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローN○.75, N○.95(共栄社油脂化学工業(株)製)などを挙げることができる。

【0152】これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。好ましい添加量は、組成物(溶媒を除く)100重量部に対して、0.0005~0.01重量部である。好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0153】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の化学增幅型ポジレジストをiまたはg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ビレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フ

ェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン1, 2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3'-カルボニルービス(5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0154】現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。

【0155】本発明の化学增幅型ポジレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 α -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0156】上記化学增幅型ポジレジスト組成物は精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーティング等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0157】本発明の化学增幅型ポジレジスト組成物の現像液としては、例えは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の

第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液等がある。

【0158】

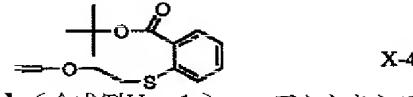
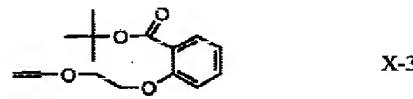
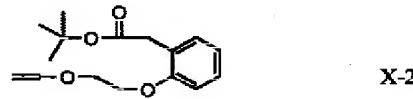
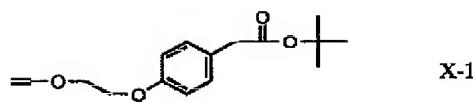
【実施例】以下、本発明によって更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【合成例I-1 ビニルエーテルの合成】p-ヒドロキシフェニル酢酸76.5g(0.5モル)を500m1のテトラヒドロフラン(THF)に溶解し、反応液を-15℃～-20℃まで冷却した。そこへ、231g(1.1m01)の無水トリフルオロ酢酸を滴下し、滴下終了後室温にて12時間攪拌した。再び、反応液を-15℃～-20℃まで冷却し、37g(0.5m01)のt-ブタノールを滴下し室温にて3時間攪拌した後、アンモニア水100m1を滴下し、水洗抽出してp-ヒドロキシフェニル酢酸-t-ブチルエステルを得た。得られたp-ヒドロキシフェニル酢酸-t-ブチルエステル52gをトルエンに溶解し、クロロエチルビニルエーテル100m1を加え、水酸化ナトリウムテトラブチルアンモニウムプロミドを加えて、120℃にて5時間攪拌した。反応液を水洗・濃縮して、2-(4-t-ブチルオキシカルボニルメチルフェニルオキシ)エチルビニルエーテルX-1を得た。

【0159】【合成例I-2、I-3およびI-4】合成例I-1と同様にして、出発原料としてo-ヒドロキシフェニル酢酸を用いて2-(4-t-ブチルオキシカルボニルメチルフェニルオキシ)エチルビニルエーテルX-2を出発原料として安息香酸を用いて、2-(2-t-ブチルオキシカルボニルフェニルオキシ)エチルビニルエーテルX-3を出発原料としてチオサリチル酸を用いて、2-(2-t-ブチルオキシカルボニルフェニルチオ)エチルビニルエーテルX-4を合成した。

【0160】

【化70】



【0161】【合成例II-1】p-アセトキシスチレン32.4g(0.2モル)を酢酸ブチル120m1に溶解し、窒素気流および攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200m1に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール150m1に溶解した。これに水酸化ナトリウム7.7g(0.19モル)/水50m1の水溶液を添加し、3時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水200m1を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を沪別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200m1に溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)アルカリ可溶性樹脂R-1を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は15000であった。

【0162】【合成例II-2】常法に基づいて脱水、蒸留精製したp-t-er-t-ブチルオキシスチレンモノマー35.25g(0.2モル)およびスチレンモノマー5.21g(0.05モル)をテトラヒドロフラン100m1に溶解した。窒素気流および攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200m1に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン150m1に溶解した。これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5Lの超純水に再沈し、この樹脂を沪別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200m1に溶解し、5Lの超純水中に激

しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120°C、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)共重合体アルカリ可溶性樹脂R-2を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は12000であった。

【0163】〔合成例II-3〕p-アセトキシスチレン32.4g(0.2モル)およびメタクリル酸メチル7.01g(0.07モル)を酢酸ブチル120mlに溶解し、窒素気流および攪拌下、80°Cにてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mlに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール200mlに溶解した。これに水酸化ナトリウム7.7g(0.19モル)/水50mlの水溶液を添加し、1時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水200mlを加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を沪別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mlに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら

〔合成例III-1〕

合成例II-4で得られたアルカリ可溶性樹脂R-4	20g
テトラヒドロフラン	80ml
合成例I-1で得られたビニルエーテルX-1	6.50g
をフラスコ中で混合し、	

p-トルエンスルホン酸

を添加して、室温下18時間攪拌した。反応液を、超純水5L中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。得られた樹脂を真空乾燥器中で70°C下、12時間乾燥し、本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂A-1を得た。

【0166】〔合成例III-2~III-10〕下記表-1

表-1

合成例	樹脂No.	アルカリ可溶性樹脂	ビニルエーテル量(g)	分子量	分子量分布
III-1	A-1	R-4 20g	X-1 6.50	10100	1.07
III-2	A-2	R-4 20g	X-2 11.50	10000	1.07
III-3	A-3	R-4 20g	X-3 10.85	10300	1.07
III-4	A-4	R-4 20g	X-4 9.60	10200	1.08
III-5	A-5	R-1 20g	X-1 5.20	15000	2.97
III-6	A-6	R-2 20g	X-1 4.16	12500	2.48
III-7	A-7	R-3 20g	X-1 3.64	10100	2.01
III-8	A-8	R-5 20g	X-1 4.68	11000	1.08
III-9	A-9	R-2 20g	X-2 7.36	12600	2.58
III-10	A-10	R-5 20g	X-4 9.22	10400	1.07

【0168】〔合成例V-1〕アルカリ可溶性樹脂R-4と下記Y-2を用いてアセタールとし、更にブロモ酢酸-チーブチルを導入することにより、樹脂B-1(重量平均分子量12000、分子量分布1.08)を得た。

滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120°C、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸メチル)共重合体アルカリ可溶性樹脂R-3を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は10000であった。

【0164】〔合成例II-4〕日本曹達株式会社製、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(VP8000)をアルカリ可溶性樹脂R-4とした。重量平均分子量は9800であった。この樹脂R-4 50gをテトラヒドロフラン200mlに溶解し、アセチルクロライド3.27g(0.042モル)を加え、攪拌、トリエチルアミン4.21g(0.042モル)を滴下した。その後、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120°C、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-アセトキシスチレン)共重合体アルカリ可溶性樹脂R-5を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は10000であった。

【0165】

に示したアルカリ可溶性樹脂とビニルエーテルを用い、合成例III-1と同様にして本発明に係わる置換基を有するアルカリ可溶性樹脂A-2~A-10を得た。

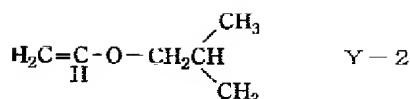
【0167】

【表1】

【0169】〔合成例V-2〕アルカリ可溶性樹脂R-4と下記Y-2を用いてアセタールとし、更に無水セブトキシカルボニルを導入することにより、樹脂B-2(重量平均分子量12000、分子量分布1.08)を得た。

【0170】

【化71】



【0171】(実施例1~11、比較例1~2)

〔感光性組成物の調製と評価〕下記表-2に示す各素材

をPGMEA(プロピレンジリコールモノエチルエーテルアセテート)8gに溶解し、0.2μmのフィルターで済過してレジスト溶液を作成した。このレジスト溶液を、スピンドルコーターを利用して、シリコンウェハー上に塗布し、130°C、60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.8μmのレジスト膜を得た。

【0172】

【表2】

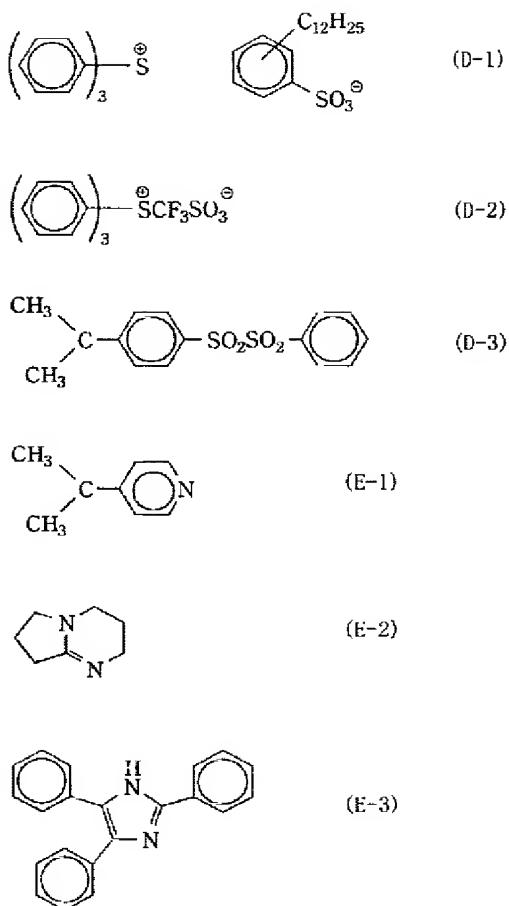
表-2 実施例及び比較例

番号	樹脂	光酸発生剤	有機塩基化合物
実施例	A-1(1.60g)	D-1(0.80g)	E-3(0.005g)
	A-2(1.60g)	D-1(0.80g)	E-3(0.004g)
	A-3(1.60g)	D-1(0.80g)	E-3(0.004g)
	A-4(1.60g)	D-1(0.80g)	E-3(0.004g)
	A-5(1.60g)	D-1(0.80g)	E-2(0.004g)
	A-6(1.60g)	D-2(0.80g)	E-1(0.004g)
	A-7(1.60g)	D-2(0.80g)	E-2(0.004g)
	A-8(1.60g)	D-3(0.80g)	E-3(0.004g)
	A-9(1.60g)	D-3(0.80g)	E-1(0.003g)
	A-10(1.60g)	D-2(0.80g)	E-1(0.004g)
	A-11(1.60g)	D-1(0.80g)	E-2(0.005g)
比較例	B-1(1.60g)	D-1(0.80g)	E-3(0.005g)
2	B-2(1.60g)	D-2(0.80g)	E-3(0.005g)

【0173】また、実施例に用いた各光酸発生剤および有機塩基化合物を以下に示す。

【0174】

【化72】



【0175】このレジスト膜に、248 nm KrFエキシマレーザーステッパー (NA=0.45) を用いて露光を行った。露光後100°Cホットプレートで60秒間加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) 水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリーンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストの性能を評価した。その結果を表-3に示す。解像力は0.40 μmのラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表し、孤立パターンの評価は、上記露光量を与えた際の再現性を下記三段階で評価した。得られた孤立パターンの線幅が、所望の線幅 (0.30 μm孤立パターンの線幅) の90~100%のものを○、50~90%を△、50%以下もしくは孤立パターンが消失しているものを×と評価した。トッププロファイルは、上記で得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、トップの形状を評価した。矩形なものを良好とした。

【0176】

【表3】

表-3

番号	限界解像力	孤立パターン再現性	トッププロファイル
実施例 1	0.25	○	良好
2	0.26	○	良好
3	0.25	○	良好
4	0.25	○	良好
5	0.26	○	良好
6	0.25	○	良好
7	0.26	○	良好
8	0.26	○	良好
9	0.25	○	良好
10	0.25	○	良好
11	0.25	○	良好
比較例 1	0.26	△	丸い
2	0.26	×	膜減り

【0177】表-3の結果から明らかなように、本発明に係わる各実施例のポジ型フォトレジスト組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のフォトレジスト組成物は、特に孤立パターンの寸法再現性とトッププロファイルの形状に不満足なものであった。

【0178】

【発明の効果】本発明によれば、パターンプロファイルの形状が優れ、特にパターンプロファイルの矩形性に優れ、高解像力を有し、且つ孤立パターン再現性に優れた化学增幅型ポジ型フォトレジスト組成物が提供される。